



CHOIX ET VALIDATION EXPERIMENTALE D'UN MODELE DE PYROLYSE POUR LE BOIS TRAITE PAR HAUTE TEMPERATURE : DE LA MICRO-PARTICULE AU BOIS MASSIF

Patrick Rousset

► To cite this version:

Patrick Rousset. CHOIX ET VALIDATION EXPERIMENTALE D'UN MODELE DE PYROLYSE POUR LE BOIS TRAITE PAR HAUTE TEMPERATURE : DE LA MICRO-PARTICULE AU BOIS MASSIF. Génie des procédés. ENGREF (AgroParisTech), 2004. Français. NNT : . tel-00106360

HAL Id: tel-00106360

<https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00106360>

Submitted on 14 Oct 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



École Nationale du Génie Rural
des Eaux et des Forêts

Unité mixte INRA - ENGREF - UHP Nancy 1
(UMR n° 1093)

Thèse
Présentée
Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'ENGREF
Spécialité : Sciences forestières et du bois

Par
Patrick ROUSSET

**CHOIX ET VALIDATION EXPERIMENTALE D'UN MODELE DE
PYROLYSE POUR LE BOIS TRAITE PAR HAUTE TEMPERATURE :
DE LA MICRO-PARTICULE AU BOIS MASSIF**

Soutenue publiquement le 23 juin 2004 devant la Commission d'Examen

Membres du jury

Michel A.ROQUES	Professeur Émérite à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Sylvain SALVADOR	Maître assistant à l'Ecole des Mines d'Albi - Carmaux	Rapporteur
Patrick PERRÉ Ian.W.TURNER	Professeur, ENGREF, Nancy Professeur associé, QUT, Brisbane	Directeur de thèse Codirecteur de thèse
Michel SARDIN Philippe GIRARD Michel VERNOS	Professeur INPL-ENSIC, Nancy Chef d'UPR, Cirad, Montpellier Directeur scientifique, CTBA, Paris	Président Examineur Examineur

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
I.1 - INTRODUCTION.....	5
I.2 - LES ENJEUX	6
I.2.1 - POSITIONNEMENT DU BOIS TRAITE PAR HAUTE TEMPERATURE DANS UN CONTEXTE DE DEVELOPPEMENT DURABLE.....	6
I.2.1.a - <i>Historique</i>	6
I.2.1.b - <i>Positionnement de la technologie</i>	7
I.2.2 – ENJEUX ENVIRONNEMENTAUX	8
I.2.2.a - <i>Une alternative à l'utilisation massive des produits chimiques de préservation</i>	8
I.2.2.b - <i>Bilan carbone</i>	10
I.2.3 - ENJEUX ECONOMIQUES	12
I.2.3.a - <i>Gestion du cycle de vie du matériau</i>	12
I.2.3.b - <i>Valorisation d'essences peu durables ou difficilement imprégnables</i>	13
I.2.4 - SYNTHESE.....	13
I.3 - LES TECHNOLOGIES	16
I.3.1 - LE PROCEDE HOLLANDAIS.....	17
I.3.2 - LE PROCEDE ALLEMAND	19
I.3.3 – LE PROCEDE FINLANDAIS	20
I.3.4 - LE PROCEDE FRANÇAIS	23
I.3.5 - SYNTHESE.....	25
I.4 - LES LIMITES TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES AU DEVELOPPEMENT DE CETTE TECHNOLOGIE	26
I.4.1 - REPRODUCTIBILITE ET ABSENCE DE CERTIFICATION	26
I.4.2 - MODELISATION DU PROCEDE : BESOIN D'OUTIL NUMERIQUE ADAPTE.....	27
I.5 - CONCLUSION.....	30
II.1 - INTRODUCTION	33
II.2 - ANATOMIE DU BOIS.....	33
II.3 - COMPOSITION CHIMIQUE DU BOIS	35
II.3.1 - LA CELLULOSE	36
II.3.2 - LES HEMICELLULOSES	38
II.3.3 - LES LIGNINES.....	41
II.3.4 - LES COMPOSES EXTRACTIBLES	45
II.2 - L'ANALYSE THERMIQUE.....	45
II.2.1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	46

II.2.2 - DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES.....	46
II.2.3 - CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DU BOIS	50
II.2.4 - CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DE LA CELLULOSE.....	52
II.2.5 - CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES HEMICELLULOSES	56
II.2.6 - CINETIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES LIGNINES.....	60
II.2.7 - ENTHALPIES DES REACTIONS DE PYROLYSE	61
II.2.8 - SYNTHESE	64
II.3 - ETUDE THEORIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES CONSTITUANTS DU BOIS A PARTIR DU MODELE RETENU	65
II.3.1 - HYPOTHESE DE MODELISATION POUR LA SUITE DE L'ETUDE	65
II.3.2 - DETERMINATION DES PARAMETRES DU TRAITEMENT THERMIQUE : TEMPERATURE ET TEMPS DE SEJOUR	67
II.3.3 - INTERPRETATION DES MODELES CINETIQUES	68
II.3.4 - METHODE DE CALCUL DEVELOPPE DANS MATLAB	70
II.3.5 - RESULTATS ET DISCUSSION	71
II.4 - CONCLUSION.....	75
III.1 - INTRODUCTION	77
III.2 - LE MATERIEL VEGETAL.....	77
III.2.1 - ECHANTILLONAGE	77
III.2.2 - DIMENSION DES EPROUVETTES	78
III.3 - LE REACTEUR EXPERIMENTAL	78
III.3.1 - LE FOUR DE TRAITEMENT.....	79
III.3.2 - CHAINE D'ACQUISITION ET DE COMMANDE.....	80
III.3.3 - CONTROLE DU TAUX D'OXYGENE DANS LE REACTEUR.....	83
III.4 - MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE.....	83
III.4.1 - ETALONNAGE DES THERMOCOUPLES	83
III.4.2 - CONTROLE DE L'HOMOGENEITE DES TEMPERATURES DANS LE REACTEUR.....	84
III.4.4 - EVOLUTION DES TEMPERATURES DURANT LE TRAITEMENT	86
III.5 - DETERMINATION DE LA PERTE DE MASSE EN CONTINU.....	92
III.5.1 - LE DISPOSITIF DE PESEE	92
III.5.2 - CINETIQUES MESUREES.....	93
III.6 - MESURE DU COUPLE PRESSION/TEMPERATURE DANS L'ECHANTILLON.....	95
III.6.1 - DISPOSITIF DE MESURE DE LA PRESSION PAR CAPTEURS DEPORTES.....	96
III.6.2 - DISPOSITIF DE MESURE DE LA PRESSION PAR CAPTEUR EMBARQUE.....	98
III.6.3 - EVOLUTION DE LA PRESSION INTERNE AU COURS DU TRAITEMENT THERMIQUE.....	99

III.7 - CARACTERISATION DU TRAITEMENT THERMIQUE DU BOIS DE HETRE PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRAROUGE (SPIR).....	105
III.7.1 - PRINCIPE DE LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE	106
III.7.2 - L'APPAREILLAGE	107
III.7.3 - ECHANTILLONAGE	109
III.7.4 - LA CALIBRATION.....	110
III.7.4.a - Répétabilité de la mesure	112
III.7.4.b - Analyse des spectres.....	113
III.7.4.c - Analyse en composantes principales (ACP)	114
III.7.4.d - Analyse Factorielle Discriminante (AFD)	116
III.7.5 - PREDICTION / AFFECTATION DES SPECTRES DES PIECES DE BOIS DE FORTE EPAISSEUR	118
III.7.5.a - ACP de l'ensemble des échantillons de bois	119
III.7.5.b - Analyse discriminante.....	122
III.7.6 - SYNTHESE	123
IV.1 - MODELISATION DE LA PYROLYSE MENAGEE DU BOIS A L'ECHELLE DE LA MACROPARTICULE.....	127
IV.2 - CODE NUMERIQUE DE SIMULATION DE SECHAGE <i>TRANSPORE</i> (TRANSFERTS COUPLES EN MILIEUX POREUX).....	131
IV.2.1 - MISE EN EQUATION DES PHENOMENES DE TRANSFERT	132
IV.2.1.a - Bilans massiques	132
IV.2.1.b - Bilan énergétique.....	135
IV.2.2 - PROPRIETES PHYSIQUES	136
IV.2.3 - CONDITIONS AUX LIMITES.....	136
IV.2.4 - RESOLUTION NUMERIQUE	137
IV.2.4.a - Rappel du modèle de pyrolyse	138
IV.2.4.b - Intégration du modèle de pyrolyse dans <i>TransPore</i>	139
IV.2.4.c - Stratégie de résolution dans <i>TransPore</i>	140
IV.3 - SIMULATION 1D.....	143
IV.3.1 - TEST DE JUSTESSE DES CALCULS DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION	143
IV.3.1.a - Calcul de la température	143
IV.3.1.b - Calcul de la pression.....	144
IV.3.2 - SORTIES PREDITES PAR LE CODE.....	144
IV.3.3 - ETUDE DE SENSIBILITE	153
IV.3.3.a - Sensibilité du code à la perméabilité gazeuse K_g	154
IV.3.3.b - Sensibilité du code à l'enthalpie de réaction de pyrolyse (ΔH_R)	156
IV.4 - COMPARAISON MODELE – EXPERIENCE.....	162
IV.4.1 - TRAITEMENT THERMIQUE : CONDITIONS « DOUCES ».....	162

IV.4.2 - TRAITEMENT THERMIQUE : CONDITIONS «SEVERES»	165
IV.4.3 – ETUDE DE LA PRESSION.....	168
IV.4.4 - APPLICATION DU MODELE	171
IV.4 - CONCLUSION	173
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	177

INTRODUCTION

Le contexte actuel, où il devient nécessaire de protéger les ressources de la planète, est favorable à l'utilisation accrue du bois dans la construction. Longtemps handicapé par ses défauts naturels, les innovations technologiques ont permis d'améliorer ses qualités intrinsèques et d'étendre ses domaines d'applications. Aujourd'hui, la transformation de ce matériau, à l'origine de la fabrication des divers produits et ouvrages qu'on en tire pour le bâtiment, l'ameublement, l'emballage,...est étroitement liée aux progrès les plus récents dans les domaines de l'usinage, du séchage, de la préservation, des assemblages et de la finition.

Si le bois est un matériau de toujours, il est donc et surtout le matériau de l'avenir. Les prochaines décennies seront marquées par la redécouverte des propriétés et des capacités d'innovation qu'il offre. Le bois retrouve la place qu'il n'aurait jamais dû quitter celle de "l'excellence dans le concert des matériaux de construction". Dans l'esprit de chacun, la notion de matériau composite évoque un matériau «moderne», dont la conception, la fabrication et la mise en œuvre requièrent un niveau de technicité important. C'est en règle générale, un matériau aux performances mécaniques élevées. Sa structure anatomique intime révèle une microstructure alvéolaire multicouche très sophistiquée. C'est cette structure exceptionnelle que l'industrie des composites artificiels (fibres de carbone, fibres de verre...) s'efforce de copier et de reproduire. Dans ce contexte, l'avantage du bois repose indéniablement sur le caractère renouvelable et écologiquement propre de sa production. Ainsi la nature se charge de générer depuis la nuit des temps, un matériau composite des plus modernes.

En revanche son origine biologique impose l'application de traitements chimiques pour le préserver et le stabiliser. Alors que les effets nocifs sur l'environnement des produits de préservation sont de plus en plus dénoncés, sont apparus des traitements sans produit chimique ajouté. Ce sont les traitements thermiques du bois à haute température qui ont pour effet de réduire son hygroscopicité, d'améliorer sa stabilité dimensionnelle, d'augmenter sa résistance aux agents de dégradation et de modifier ses propriétés physico-mécaniques. Thème récurrent au travers de nombreux travaux de recherche depuis 50 ans, le bois traité par haute

température¹ appelé aussi bois roux, bois torréfié, bois rétifé, ...est devenu aujourd'hui une réalité industrielle qui se heurte malheureusement à de nombreux obstacles techniques.

Si à ce jour, les propriétés des bois traités par haute température dans des fours pilotes de petites dimensions sont relativement bien maîtrisées, nous pouvons nous interroger sur les caractéristiques réelles des bois traités dans les fours industriels. En effet, parallèlement à la multiplication des projets de traitement thermique et leur développement industriel, toutes les sociétés nouvellement fondées se sont trouvées devant de nombreux problèmes techniques liés à la reproductibilité du traitement, à l'homogénéité du traitement en tout point de la charge traitée et en tout point des pièces qui constituent cette charge. Entre la définition des conditions opératoires optimales et le procédé industriel, les sauts technologiques ont souvent été mal appréhendés. En dépit de plusieurs études disponibles, il reste difficile de garantir le gain sur les propriétés recherchées et de mettre en vis-à-vis les pertes sur les qualités que l'on voudrait préserver. Ce constat montre que des études fondamentales sont encore nécessaires pour appréhender précisément les traitements adéquats.

Dans ce contexte, cette étude se propose d'apporter un éclairage nouveau sur le bois traité par haute température grâce à l'utilisation d'outils expérimentaux à caractère fondamental et à la simulation numérique. Notre ambition est d'obtenir un modèle de pyrolyse ménagée² suffisamment réaliste pour être prédictif sur une large gamme de variation des différents paramètres (conditions opératoires, taille des pièces de bois,...). Il sera alors possible de déterminer virtuellement le traitement thermique judicieux en fonction de l'utilisation souhaitée. Il s'agit là d'une avancée majeure pour relier connaissances fondamentales et conduites du procédé industriel.

Dans le premier chapitre, nous réaliserons un état de l'art des technologies existantes en France et en Europe. Nous montrerons comment cette technologie peut s'intégrer dans un contexte de développement durable et évoquerons les leviers et les freins qui en conditionnent son essor.

En s'appuyant sur abondante production littéraire, le deuxième chapitre s'intéressera aux formulations capables de décrire de façon détaillée les processus chimiques impliqués dans la

¹ Appelé aussi bois roux, bois torréfié, bois rétifé, etc.

² Ou pyrolyse basse température

pyrolyse du bois et de ses principaux constituants (cellulose, hémicelluloses et lignines) à l'échelle de la micro-particule. Cette investigation limitée aux études et recherches présentant un intérêt scientifique de premier ordre par rapport au sujet traité aura pour objectif le choix d'un ou plusieurs mécanismes réactionnels en vue de la modélisation à l'échelle de la macro-particule.

Le chapitre III intitulé *Expérimentation* est consacré à la description des dispositifs expérimentaux qui ont été développés et/ou utilisés. L'accent sera notamment porté sur les méthodes ayant fait l'objet de développements ou d'adaptations particulières pour la caractérisation des grandeurs variables (température, humidité et pression) au cours du traitement.

Le quatrième est dernier chapitre intitulé Modélisation de la pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la macro-particule constitue la clé de voute de ce travail. Partant d'un modèle numérique existant et performant nommé *TransPore* (TRANSfert couplés en milieu POREux), qui simule le séchage des pièces de bois de grandes dimensions, nous avons développé un module pour la prise en compte des réactions de pyrolyse, ainsi qu'un module permettant de décrire dans le modèle le cycle thermique imposé lors des expériences, comme conditions limites à la pièce de bois. Parallèlement à sa fonction prédictive, nous utiliserons cet outil numérique pour résoudre le problème de l'identification des paramètres et, plus particulièrement, celui de l'enthalpie de la réaction pyrolyse dont les valeurs dans la littérature sont très dispersées.

CHAPITRE I

Le bois traité par haute température : Constat

I.1 - INTRODUCTION

Les recherches sur le bois traité thermiquement à haute température font l'objet depuis plusieurs décennies de nombreuses publications (Stamm 1946; Bourgois and Guyonnet 1988; Viitaniemi 1997; Kamdem, Pizzi *et al.* 2000; Xie, Liu *et al.* 2002; CTBA 2003). Si on connaît depuis des centaines d'années les effets du traitement thermique dans la protection du bois, son exploitation industrielle est toute récente et ce n'est que ces dix dernières années que l'on a scientifiquement étudié cette question. Au début des années 80, l'Ecole des Mines de Saint-Étienne a développé un procédé de traitement industriel sous l'appellation « Bois rétififié® ». Il y a quelques années, l'industrie forestière finlandaise a manifesté son intérêt envers le traitement thermique du bois et commencé à en financer la recherche, ce qui a donné le procédé Thermowood®. Parallèlement d'autres technologies ont émergé comme le procédé "PLATO®" au Pays Bas ou le procédé OHT de Menz Holz en Allemagne (Rapp 2001). Dans le cadre d'un important programme soutenu par l'Union Européenne de 1996 à 1998, PYROW (BRE-CT-5006 1998), plusieurs partenaires scientifiques et industriels se sont regroupés pour apporter aux utilisateurs des éléments d'informations pratiques sur les caractéristiques des bois traités et leurs conditions de mise en œuvre.

Mais en quoi consistent ces nouveaux procédés thermiques ? Il s'agit de technologies qui ont pour objectif commun d'appliquer une montée en température progressive du bois en l'absence d'oxygène (l'atmosphère inerte ralentit les réactions thermochimiques et favorise le contrôle du cycle de torréfaction). Ce traitement se définit comme une pyrolyse ménagée qui s'effectue dans un intervalle de températures comprises entre 150 et 280°C, étape intermédiaire entre le séchage et la carbonisation (Fig.I. 1). Des modifications chimiques, notamment des liaisons intermoléculaires (pontages chimiques entre les constituants du bois, réticulation de la matière ligno-cellulosique), confèrent au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle (Mouras, Girard *et al.* 2002) et une meilleure durabilité (Kamdem, Pizzi *et al.* 2002) au détriment de ses propriétés mécaniques, notamment de sa résilience (Santos Antonio 2000).

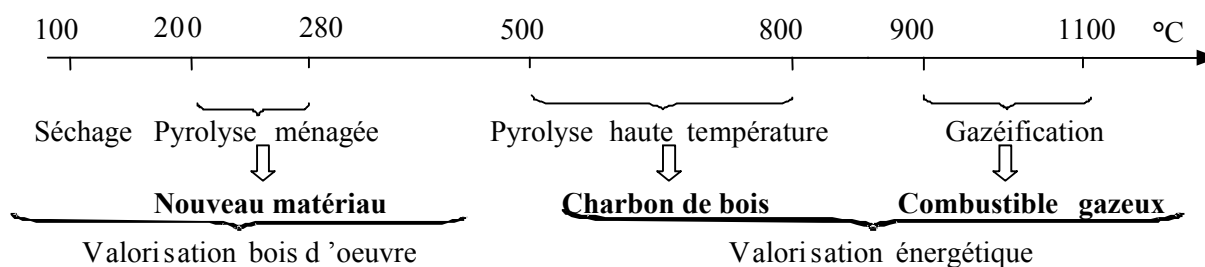


Fig.I. 1: Echelle des températures des différents traitements thermiques du bois : vitesse de chauffe lente

I.2 - LES ENJEUX

Parmi les menaces qui pèsent sur les industries transformatrices ou utilisatrices du bois, il faut accorder une place tout à fait particulière aux conséquences des mesures environnementales, qu'elles soient issues de Bruxelles ou imposées par un consensus international. L'intégration des contraintes d'un développement durable imposant de maîtriser l'ensemble des cycles de vie, de la conception à la fin de vie du matériau, la filière bois se trouve face à des réglementations de plus en plus restrictives (directive biocide 98/8EC, loi sur les déchets, etc.).

I.2.1 - Positionnement du bois traité par haute température dans un contexte de développement durable

I.2.1.a - Historique

En l'espace de seulement un demi siècle, le niveau de vie d'une partie de l'humanité a plus augmenté que pendant deux millénaires. Plus le temps passe, plus la société civile prend conscience de l'urgence de mettre en place une solidarité planétaire pour faire face aux grands bouleversements des équilibres naturels. Ainsi, au cours des années 1980, le grand public découvre les pluies acides, le trou dans la couche d'ozone, l'effet de serre, la déforestation massive, la désertification, la pollution de l'eau et des sols,... Se posent alors ces questions fondamentales : comment concilier progrès économique et social sans mettre en péril l'équilibre de la planète ? Comment répartir les richesses entre les pays riches et ceux moins développés à l'heure où la planète semble déjà asphyxiée par le prélèvement des ressources naturelles ? C'est pour apporter des réponses concrètes à ces questions qu'est né le concept de

développement durable. Un concept que l'on résume aujourd'hui d'une simple phrase : « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ».

C'est en 1971 que le Club de Rome publie « Halte à la croissance ». Face à la surexploitation des ressources naturelles liée à la croissance économique et démographique, cette association privée internationale créée en 1968 prône la nécessité d'associer la protection de la nature au développement économique. C'est dans un climat de confrontation et de conciliation entre l'écologie et l'économie que se tient la Conférence des Nations Unies sur l'environnement Humain, à Stockholm, en 1972, conférence qui sera à l'origine du premier vrai concept de développement durable, baptisé à l'époque éco-développement. Il en découlera la création du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) ainsi que le Programme des Nations Unies pour le Développement (PNUD) et la plupart des ministères de l'environnement. La notion de développement durable apparaît lors de la 42^{ème} session des Nations Unies en 1987. En 1992, a lieu le Sommet de la Terre à Rio. Le concept de développement durable repose alors sur trois grands principes :

- la prise en considération de l'ensemble du cycle de vie des matériaux,
- le développement de l'utilisation des matières premières et des énergies renouvelables,
- la réduction des quantités de matière et d'énergie utilisées lors de l'extraction des ressources naturelles, de l'exploitation des produits et de la destruction ou du recyclage des déchets.

I.2.1.b - Positionnement de la technologie

L'augmentation de la population mondiale exerce une pression croissante sur les forêts riches en bois de haute qualité destinés à la construction. Une exploitation irréfléchie des ressources tropicales peut conduire à un déclin des stocks en bois de haute qualité et au développement «non durable». Pour soulager la pression sur les forêts naturelles, l'utilisation des bois de plantation en substitution c'est à dire d'essences à croissance plus ou moins rapide, peuvent être une solution pour répondre aux besoins des populations en matière de bois. Cependant, les bois de plantation sont différents du point de vue de leurs propriétés anatomiques, physiques et mécaniques..., de leurs homologues de forêts naturelles, ce qui pose des problèmes technologiques et commerciaux. A cet effet, les technologies d'amélioration de la durabilité des

bois vont dans le sens du développement durable car elles peuvent améliorer significativement la qualité de ces bois.

L'imprégnation chimique du bois soulève de plus en plus d'interrogation. La gestion des déchets et plus généralement du cycle de vie des matériaux limitera progressivement leur utilisation dans la préservation des bois. Si techniquement, aucune alternative n'est proposée pour substituer ces traitements chimiques, les industriels se tourneront vers des matériaux non renouvelables ce qui va à l'encontre du développement durable notamment en matière d'émissions de gaz à effet de serre. Dans ce contexte, le bois traité thermiquement se positionne favorablement.

I.2.2 – Enjeux environnementaux

I.2.2.a - Une alternative à l'utilisation massive des produits chimiques de préservation

La pratique et les méthodes de construction varient considérablement selon les latitudes. Toutefois, une exigence souvent nécessaire lorsqu'il s'agit d'applications en bois est la résistance aux agents biologiques de dégradation. La durabilité du bois est déterminée par des facteurs biologiques intrinsèques, mais il existe des technologies capables de l'améliorer fortement et de prolonger ainsi la vie utile des produits fabriqués en bois (Fig.I. 2). Les quelques lignes qui vont suivre donnent, au lecteur non initié, quelques notions sur l'utilisation, le rôle et l'impact environnemental des produits chimiques dans la préservation du bois.

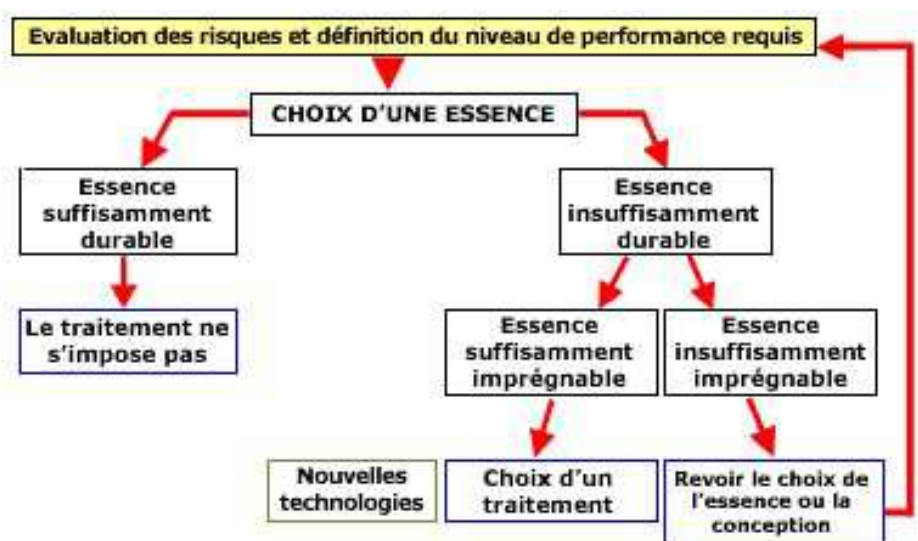


Fig.I. 2 : Mise en œuvre du traitement de préservation du bois

Selon sa fonction et sa localisation dans la construction, l'élément en bois doit être mis en œuvre à un taux d'humidité maximum, et utilisable dans des conditions correspondantes à une classe de risques d'attaques biologiques définies (Tab.I. 1).

Tab.I. 1 : Classe de risques d'attaques biologiques dans la construction bois

Elément de construction	Taux d'humidité	Classe de risques
Revêtements intérieurs	12 %	1
Charpentes intérieures, éléments de toiture abrités	22 %	2
Revêtements extérieurs	18 %	2 à 4
Clôtures, poteaux, passerelles extérieures	22 %	4
Jetées, pontons sur mer	30 %	5

Les essences de bois sont utilisables soit sans traitement mais purgées d'aubier si elles possèdent une durabilité naturelle suffisante face aux attaques biologiques (insectes et champignons), soit en appliquant un traitement de préservation adapté, en fonction de la classe de risques d'attaques biologiques et des propriétés physiques (imprégnabilité, taux de pénétration, ...) de l'essence. Actuellement on distingue quatre catégories de produits chimiques de préservation des bois :

- Les produits huileux et les créosotes : ce sont des dérivés de la distillation de goudrons de houille, riches en substances phénoliques. Ces substances ne sont utilisées que pour les bois exposés aux intempéries et au contact du sol : poteaux, traverses de chemin de fer.
- Les produits en solution organique : ils sont principalement constitués d'une ou plusieurs matières actives et d'un solvant de dilution qui est soit un white spirit lourd, soit un kérosène. Les white-spirits lourds ont un taux d'hydrocarbures aromatiques supérieur à 5%, ce qui augmente les risques d'émissions de composés organiques volatiles (COV). Les produits les plus connus sont le PCP (pentachlorophenol) utilisé pour préserver le bois contre les champignons de discoloration (bleuissement) et le DDT ou le lindane utilisés comme insecticides. Comme le PCP, le lindane a une toxicité aiguë et est classé parmi les substances cancérogènes possibles pour l'homme.

- Les produits hydrodispersables : ce sont des émulsions aqueuses composées de matières actives et des co-solvants (éthers de glycol). Ils sont en train de remplacer progressivement les produits en solution organique. La cypermethrine est la molécule active de la majorité de ces produits utilisés généralement comme agent préventif.
- Les produits hydrosolubles : ils contiennent des sels ou des oxydes minéraux. Les plus connus sont les sels de Cuivre, Chrome, Arsenic (CCA) ou CCB (bore). En France, 95% des bois utilisés en extérieur pour les clôtures, les aires de jeux sont traités CCA. Le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (CSHPF) préconise depuis juin 2000 de ne plus utiliser de bois traité CCA pour la fabrication des aires de jeux car ces sels contiennent comme matières actives du chrome et surtout de l'arsenic qui peut être délavé.

Pour les pays européens, les implications et les difficultés d'appliquer la directive biocide 98/8EC pour les nouvelles matières actives et les nouvelles formulations font actuellement l'objet de discussions notamment sur les moyens mis en œuvre pour lutter contre les nuisances issues du traitement des bois. Dans l'avenir, le nombre de produits développés devrait être significativement réduits et leur emploi limité. Face à ces décisions, les fabricants travaillent pour mettre sur le marché des produits sans chrome et sans arsenic. Toutefois, les connaissances sur ces nouveaux produits ne permettent pas encore d'avoir la certitude qu'ils pourront dans l'avenir jouer un rôle équivalent à celui des CCA. L'ère du tout CCA pour la classe 4 est désormais révolue. A terme, ce produit devrait disparaître pour laisser place à des alternatives répondant aux exigences de durées de service adaptées aux différentes utilisations du bois. En l'absence d'alternatives complètement satisfaisantes, c'est l'utilisation du bois qui pourrait être remise en cause et substituée par l'utilisation de matériaux non renouvelables. De ce point de vue, le traitement thermique par haute température viendrait offrir une alternative intéressante, dans la mesure où la durabilité conférée au matériau peut être améliorée, et ce sans l'application de biocides.

I.2.2.b - Bilan carbone

Dans un contexte international où l'on fait de plus en plus référence aux mécanismes de développement propre (MDP), le bois occupe une place de choix : celle d'un matériau indéfiniment renouvelable et peu énergétivore. Lors de leur croissance, les arbres dégagent de l'oxygène et absorbent de très grandes quantités de dioxyde de carbone (CO₂). A titre

d'exemple, un hectare de chêne fixe 22 tonnes de CO₂ et produit 16 tonnes d'oxygène par an ou encore 1 m³ de bois séquestre durablement 1 tonnes de CO₂ (Fig.I. 3). Le bois, lorsqu'il est utilisé par l'industrie, permet de stocker (jusqu'à sa destruction) le gaz carbonique qui le constitue et limite ainsi l'importance de l'effet de serre. De plus, le bois nécessite peu d'énergie de transformation. A performance égale, sa fabrication et sa mise en œuvre consomment deux fois moins d'énergie que le béton, cinq fois moins que l'acier ou encore trente fois moins que l'aluminium. Alors que toutes les filières matériaux argumentent aujourd'hui sur les écobilans de leurs produits, le bois est là encore en pôle position. Les études ou écobilans menés à ce jour sur les produits où le bois est en concurrence avec d'autres matériaux le démontrent.

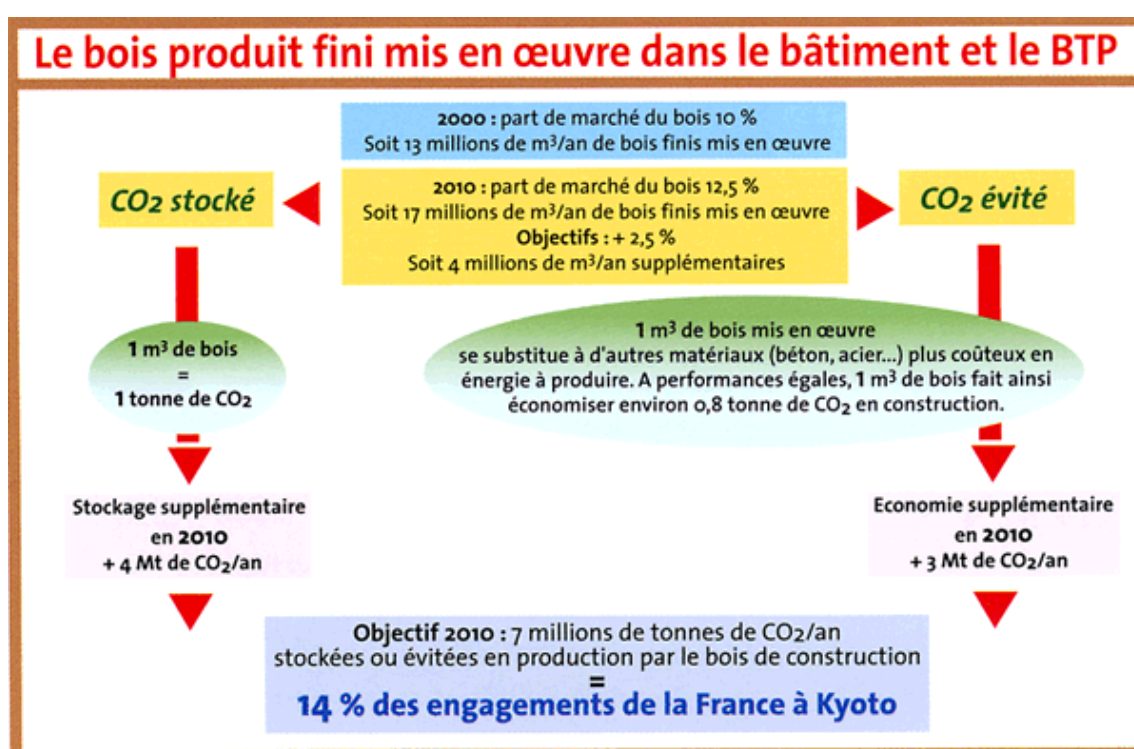


Fig.I. 3 : Bilan carbone pour la mise en œuvre du bois dans la construction

La Fig.I. 4 montre l'impact écologique lié à la mise en œuvre d'une fenêtre à partir de cinq matériaux différents et un bois traité thermiquement. Les bois traités chimiquement n'ont pas été retenus mais des études menées par ailleurs ont montré que les coûts écologiques³ du traitement à la créosote et au CCA dépassent de loin les coûts de leur mise en œuvre. Les impacts écologiques importants sont liés à l'aluminium (mauvais résultats sur le plan de la

³ Les coûts écologiques sont définis comme étant ceux encourus pour contrôler les dégagements et les flux d'échappement (par traitement des eaux usées, élimination des déchets et traitement des gaz de combustion) en respectant des règles écologiques strictes.

toxicité humaine, de l'acidification,...), au meranti (mauvais résultats sur le plan des gaz à effet de serre) et à l'acier (mauvais résultats sur le plan de l'effet photochimique). Les impacts écologiques sont faibles pour le bois naturel et le bois chauffé.

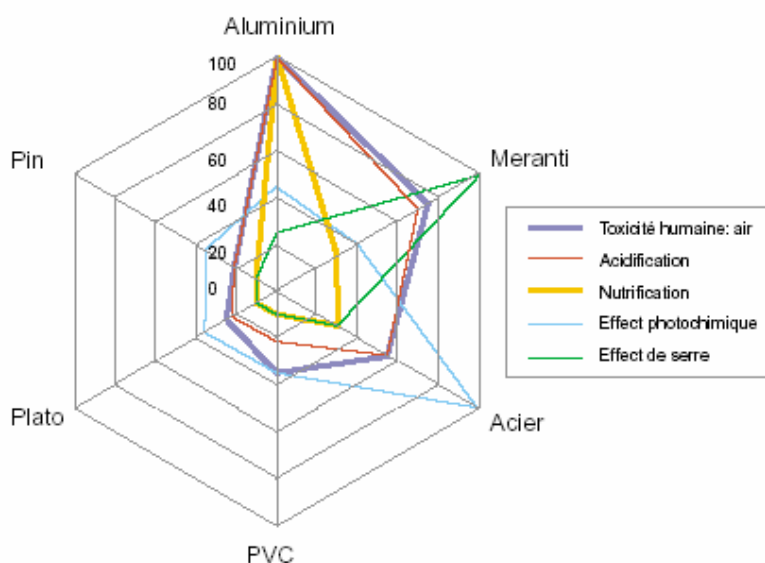


Fig.I. 4: Effets écologiques relatifs de châssis de fenêtre fabriqués à partir de cinq matières premières différentes et comparés au bois traité thermiquement par la technologie Plato (source : Plato)

I.2.3 - Enjeux économiques

I.2.3.a - Gestion du cycle de vie du matériau

Le développement des préoccupations environnementales a conduit les pouvoirs publics à légiférer sur le thème des déchets depuis 1975. La gestion des déchets est devenue de plus en plus présente au sein de la société : au simple souci d'élimination se sont désormais substituées les volontés et nécessités de recyclage et de valorisation. La nouvelle politique de traitement des déchets est définie par plusieurs lois dont les plus récentes modifieront considérablement les paramètres économiques de l'élimination des déchets. Dans ce contexte, le bois, qui par définition est considéré comme un matériau naturel mais dont la mise en œuvre est étroitement liée à l'utilisation de produits protecteurs, devient un déchet difficile à recycler. Le traitement des bois par haute température constitue une solution séduisante dans la mesure où les bois chauffés sont exempts de produits chimiques dont l'élimination est pour le moins problématique et très onéreuse. A titre d'exemple, le coût pour éliminer un bois imprégné par des CCA est deux fois plus élevé que pour un bois non traité chimiquement.

La problématique de la gestion du cycle de vie des matériaux ne concerne pas seulement leur élimination mais aussi toutes les étapes de leur fabrication qui sont bien souvent source de pollution. Les industriels, tous secteurs d'activités confondus, s'efforcent de produire dans les meilleures conditions environnementales et d'élaborer des produits les plus respectueux possibles pour l'environnement. De ce point de vue, les procédés mis en œuvre dans le traitement thermique du bois sont présentés comme des technologies à faible impact environnemental. Aucun produit intermédiaire toxique n'est utilisé durant le traitement thermique. L'ensemble des opérations de traitement liées aux petites quantités de composés organiques présents dans les vapeurs extraites au cours de la thermolyse s'effectuent aisément par des méthodes d'incinération par réinjection des gaz dans le procédé. Globalement, le bilan écologique est très positif.

I.2.3.b - Valorisation d'essences peu durables ou difficilement imprégnables

Cette image écologique véhiculée par le procédé et le produit ne doit pas faire oublier que le traitement thermique du bois est avant tout un moyen de valoriser des essences hétérogènes, peu durables ou à faible valeur marchande. Hormis l'utilisation en structure, les produits torréfiés élargissent les possibilités de valorisation d'essences qui, jusqu'à aujourd'hui, étaient qualifiées de peu rentables économiquement. Un marché qui a motivé les industriels est principalement celui du bardage et plus généralement des usages du bois en extérieur. Des réalisations récentes ont montré que le peuplier habituellement classé en durabilité naturelle 5 pour des emplois d'emballages pouvait servir comme bardage, le traitement thermique lui conférant une classe de risque 3 (Permadi 2000). D'autres essences sont actuellement à l'essai et pourraient offrir le même potentiel. Cette niche économique a permis de positionner des essences peu nobles en concurrence directe avec les bois traités chimiquement.

I.2.4 - Synthèse

Le bois traité par haute température possède des propriétés écologiques nettement supérieures aux autres matériaux et ce à tous les niveaux de son cycle de vie. Cette technologie se positionne favorablement vis-à-vis des nouvelles réglementations en matière de politique

environnementale en Europe mais aussi dans le reste du monde. Economiquement, le bois traité par haute température ouvre de nouveaux marchés pour des essences qui jusqu'alors étaient cantonnées dans un registre très étroit et à faible valeur ajoutée (Arcate 2002). Aujourd'hui plusieurs applications existent dans les domaines de la construction, de l'ameublement,...et témoignent des efforts qui ont été menés dans les domaines de la recherche et du développement (Van Oost 2001). On peut alors se poser la question suivante : pourquoi le marché du bois traité à haute température reste marginal ? Pour répondre à cela une enquête menée auprès des acteurs de la filière bois a permis d'identifier et de classer les facteurs de succès et d'échec du bois traité à haute température (Cirad 1998). Les résultats sont résumés dans les tableaux

Tab.I. 2 et Tab.I. 3.

Tab.I. 2 : Critères retenus par les industriels du bois par ordre d'importance décroissant (source : Cirad)

Contexte environnemental	- pression des écologistes - levée du lobbying des produits chimiques
Caractérisation du produit et du procédé	- label - reproductibilité et fiabilité du procédé - définition du procédé par rapport aux utilisations finales du produit - guide de recommandations pour l'utilisation du produit
Démarche marketing forte	- étude de marché - acceptation par le client ayant une meilleure connaissance du produit - ouverture des marchés
Coûts	- meilleure définition pour le procédé et le produit - adéquation avec le marché - diminution de la consommation d'énergie - diminution du coût des royalties - utilisation et valorisation d'essences locales peu chères
Développement au stade industriel	- partenariat entre un gros industriel, un centre technique, un laboratoire de recherche, un concepteur de four et des industriels périphériques (fabrication de produits de finition) - détermination des avantages - recherches complémentaires sur les produits de finition, le traitement des effluents et autres inconvénients - réalisation d'exemples grandeur nature

Tab.I. 3 : Facteurs clés de succès et d'échec du développement du bois traité à haute température (source : Cirad)

Succès	Echecs
- Pression environnementale	- Lobbying des produits chimiques
Economiques	
- Diminution du coût de traitement - Utilisation d'essences peu chères - Diminution des royalties	- Coûts trop élevés - Positionnement trop marqué haut de gamme - Délais actuels de commande trop longs
Communication	
- Sur le produit, les procédés, les unités de production - Sur les avantages écologiques - Vers le client final - Par des mises en œuvre intelligentes - Avec une honnêteté scientifique	- Tapage médiatique exagéré - Informations fausses - Perte de crédibilité par le tiraillement des industriels.
Amélioration du procédé et du produit	
- Stabilité dimensionnelle, résistance, facilité de mise en œuvre - Qualité, fiabilité et reproductibilité - Adaptation par rapport aux applications - Accompagnement du stade industriel - Couleur - Produits composites et haut de gamme	- Incertitudes - Améliorations techniques à apporter - Couleur - Dégradation mécanique
- Appui d'un organisme certificateur Synergie de la filière	- Cahier des charges qualité nécessaire incompatibles avec la filière bois

I.3 - Les technologies

Dans les années 80, des projets industriels ont commencé à faire leur apparition en France et au Canada. A partir de 1990, apparaissent diverses variantes de traitement de bois chauffé à haute température. Des noms de marques sont alors déposés :

- Bois rétifé®
- Bois perdure®
- Bois chauffé®
- Thermowood®
- Bois Plato®

Le développement du bois traité thermiquement se heurtant à plusieurs obstacles techniques et économiques, on assiste à la disparition progressive des développeurs de procédés. La Finlande est, avec la France, le pays le plus avancé dans la mise au point des procédés de fabrication. En 2001, la Finlande se positionne comme le premier producteur de bois traité par haute température avec pas moins de dix sites de production opérationnels alors que la France en compte quatre. En ce qui concerne le reste de l'Europe communautaire, un site de production existe en Hollande à Arnhem (procédé Plato) et un autre en Allemagne à Reulbach (procédé Menz Holz).

Le point commun à toutes ces technologies est la maîtrise de la température finale, de la vitesse de chauffe et du temps de séjour. Le couplage de ces trois paramètres définit les cycles de traitement pour lesquels se produisent des réactions plus ou moins complètes de vaporisation, de décomposition et de condensation. Les conséquences immédiates sont le changement des propriétés physico-chimiques du bois traité. En fait si on ne tient pas compte de la technologie et des caractéristiques propres de l'essence traitée, on s'aperçoit très vite que la marge de manœuvre est étroite et que seuls les paramètres de température, durée de cycle et vitesse de chauffage sont modifiables. De nombreux rapports et ouvrages étant disponibles dans la littérature (Chanrion and Schreiber 2002), nous décrirons de façon très sommaire ces procédés.

I.3.1 - Le procédé hollandais

« Une technologie qui réussit en chauffant, séchant et cuisant à donner au bois de résineux les qualités des bois feuillus » : c'est ainsi que la société hollandaise Plato définit sa technologie de bois traité par haute température. Cette invention est née de découvertes lors de recherches inspirées par deux crises pétrolières, visant à convertir la biomasse en combustible pour le transport. Des connaissances acquises dans ce travail chez Shell sont à la base de la technologie Plato (« Providing lasting advanced timber option » en anglais). Ce procédé repose sur trois principaux brevets : N°95 – US – 545 1361, N°95 – US – 555 5642, N°95 – US – 563 3299.

La technologie Plato s'appuie sur quatre étapes distinctes, représentées dans la Fig.I. 5. Avant le début du traitement, les bois doivent être ressuyés (18%) (Boonstra, Tjeerdsma *et al.* 1998).

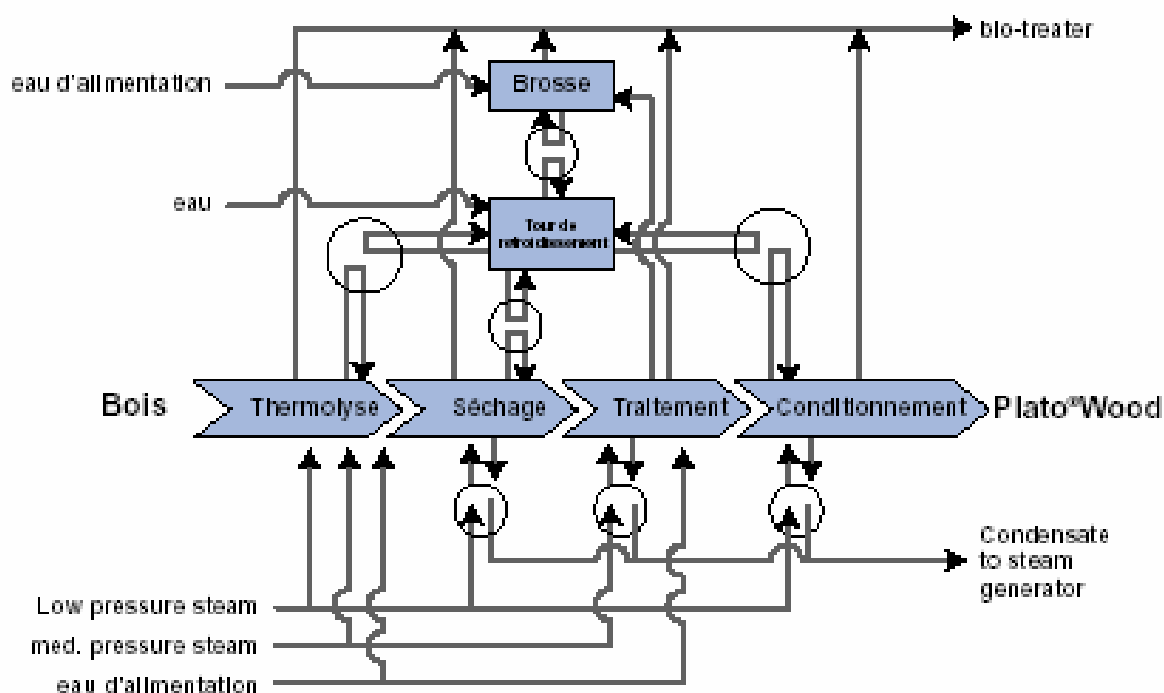


Fig.I. 5 : Diagramme schématique du procédé de la technologie Plato® (source : Plato)

Les modifications chimiques rencontrées lors des différentes étapes sont relativement bien connues et ont fait l'objet de plusieurs publications (Tjeerdsma, Boonstra *et al.* 1998).

1. Etape d'hydro-thermolyse (4 à 5 heures) : le bois est chauffé à une température de 150°C à 180°C dans un milieu aqueux, à une pression de vapeur saturante. Au cours de cette première étape, deux composants importants du bois (l'hémicellulose et la lignine) sont convertis de manière sélective en vue de la phase de durcissement (troisième étape). Les polyoses sont transformés en aldéhydes et quelques acides organiques se créent. La réactivité de la lignine par rapport à l'alkylation s'accroît. La cellulose demeure intacte, ce qui est cruciale pour assurer la qualité des propriétés mécaniques du produit fini.
2. Etape de séchage (3 à 5 jours) : le bois est transféré vers un environnement sec. Le séchage s'effectue dans un séchoir à bois industriel conventionnel selon les procédures courantes en la matière.
3. Etape de durcissement (14 à 16 heures) : le bois est chauffé à une température de 150°C à 190°C, dans des conditions sèches. Des réactions de condensation et de durcissement apparaissent. Les aldéhydes formés réagissent avec les molécules de lignine activées pour constituer des composés non polaires (et par conséquent hydrofuge), réticulés dans la structure.

Cette technologie permet d'améliorer des espèces de bois non durables (épicéa, pin douglas, pin radiata, bouleau...). Les résultats ont montré une augmentation significative de la durabilité des essences jusqu'à la classe 3. L'amélioration de l'hygroscopicité du pin serait de 40% contre 35 à 45% pour le bouleau, les phénomènes de retrait et de gonflement (ASE⁴) étant réduits d'environ 50%. Le module d'élasticité (ME) augmente (de 0 à 10 %), alors que le module de rupture (MR) est affaibli (de 5 à 20 %).

La société dispose d'un site de production opérationnel depuis août 2000 près de Arnhem. La capacité de production nominale est de 50 000 m³. Les chiffres réels de production sont, semble t-il, très inférieurs. En 2001, la société a connu quelques difficultés financières qui ont fortement compromis leur projet d'implantation d'une seconde unité à Boxberg dont la capacité de production devait être de 75 000m³/an.

⁴ anti-swell efficiency or anti-shrink efficiency **Stamm, A. J. (1964).** *Wood and cellulose science*. New-York, Ronald Press.

I.3.2 - Le procédé allemand

L'huile est utilisée depuis longtemps pour protéger le bois (huile de lin en particulier). Ces méthodes oléothermiques, connues depuis la fin du XIX^{ème} siècle et utilisées aux Etats Unis dans les années 1960, sont depuis peu étudiées et améliorées en Europe. Durant ces dernières décennies, des procédés à base d'huile ont fait leur apparition avec pour objectif principal le séchage puis la préservation du bois (Leithoff and Peek 1998) .

Le principe du procédé Menz Holz consiste à charger les bois secs (6%) dans un autoclave qui sera rempli d'huile végétale chaude (Fig.I. 6). Le vecteur thermique peut être de l'huile de colza, de lin ou de tournesol. En fonction des propriétés visées du nouveau matériau et de la consommation d'huile envisagée, différents niveaux de traitement seront préconisés avec des températures comprises entre 180°C et 260°C et des pressions comprises entre 2 bars et 14 bars. Une ultime phase de réchauffement à l'air (60 à 220°C) pourra permettre le durcissement de la couche d'huile présente à la surface du bois. La durée d'un cycle est de l'ordre de 18 heures comprenant les phases de montée en température, de traitement et de refroidissement (Fig.I. 7). Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet : EP 1 002 630

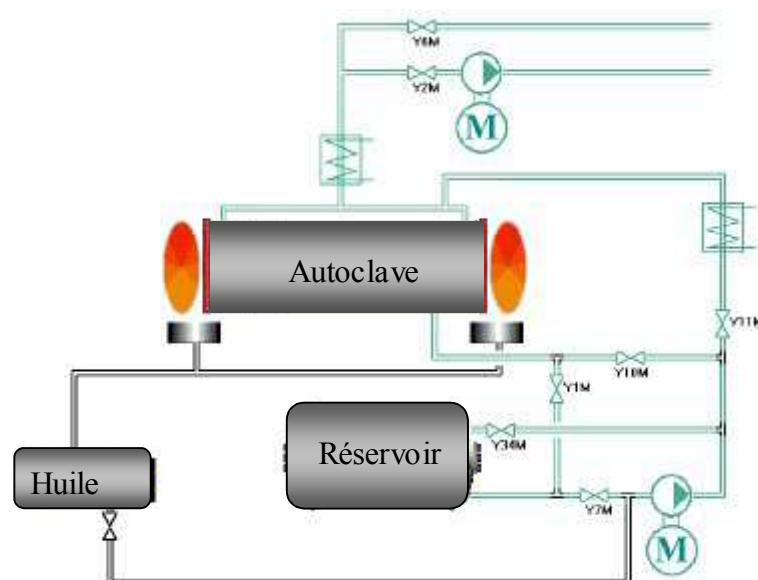


Fig.I. 6 : Schéma de principe du procédé Menz Holz (source : Menz Holz)

Cette méthode aurait tendance à provoquer des dégâts internes importants (collapse, fissurations,...), néanmoins elle présente l'avantage d'associer séchage, transformations thermo-chimiques, augmentation de la stabilité dimensionnelle (environ 40%), relaxation périphérique des contraintes et potentiellement une augmentation de la résistance aux champignons et aux insectes (Sailer, Rapp *et al.* 2000).

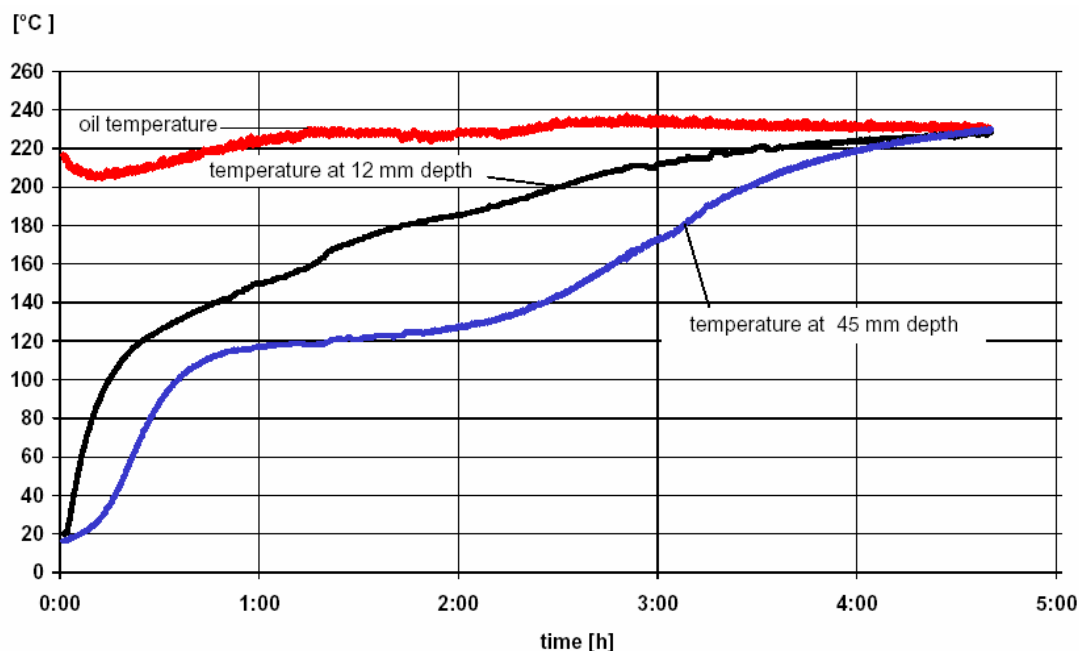


Fig.I. 7 : Courbe de température de l'huile et du bois durant la phase de chauffage. *Picea abies*, section 90 × 90 mm².

La technologie Menz Holz semble bien adaptée aux essences de bois peu imprégnables (pin ou épicéa) et aux pièces de forte section. Cette technologie a été développée en partenariat avec le Centre Fédéral des Recherches sur la Forêt et les Produits Forestiers à Hambourg (BFH). Le site de production de Reulbach est opérationnel depuis août 2000. La société Menz Holz annonce une capacité de production de 2900 m³/an et prévoit de tripler ce chiffre dans un avenir proche.

I.3.3 – Le procédé finlandais

En Finlande, le traitement thermique du bois a démarré au début des années 90 avec la construction de la première unité de production à Mantta. Plusieurs centres de recherche ont étudié cette technologie, en association avec des entreprises industrielles et des utilisateurs de bois traités. On pourra citer l'unité pilote d'Ekosampo fonctionnelle depuis février 1998

associée au centre de recherche YTI, la société ENSO TIMBER l'une des plus importantes industries de la filière bois associée au centre de recherche VTT,... Ces centres réalisent surtout des études sur les comportements du produit après traitement. Les recherches concernant le procédé, et en particulier l'établissement de tables de traitement, semblent de plus en plus transférées en direction des producteurs eux-mêmes. La Fig.I. 8 représente le principe d'une installation de traitement thermique selon la technologie finlandaise.

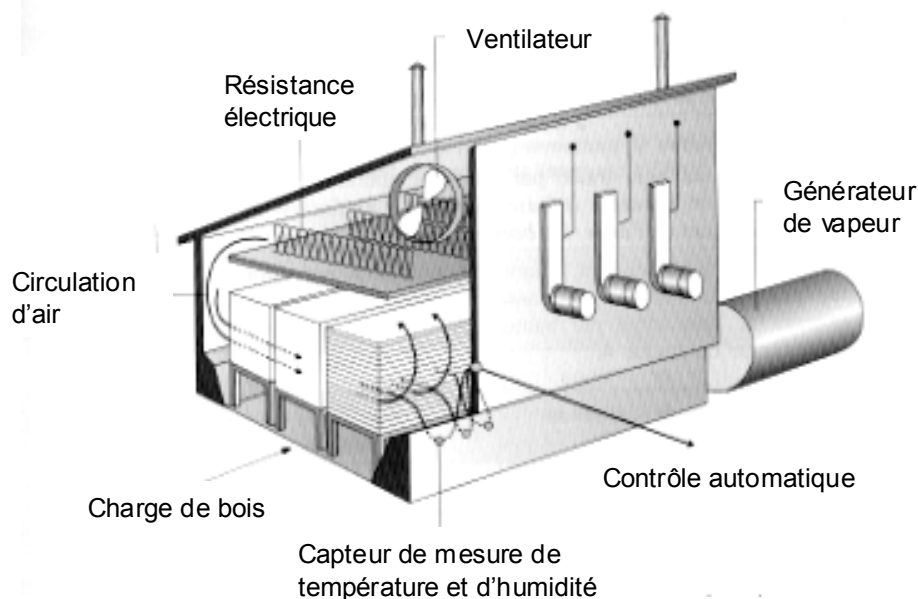


Fig.I. 8 : Principe d'une installation de traitement thermique selon la technologie finlandaise (source : VTT, 2002) .

La technologie comprend trois phases distinctes durant lesquelles l'enceinte chauffante est constamment saturée en vapeur d'eau pour assurer un contrôle optimal de l'atmosphère (faible taux d'oxygène) et du procédé (Fig.I. 9) :

- La première phase est un séchage classique à 100°C puis à haute température 180°C. Cette étape peut durer jusqu'à 48 heures. Avant le traitement thermique proprement dit, les bois ne doivent pas dépasser 10% d'humidité pour éviter les risques de collapse et de fissuration.
- La deuxième phase correspond au traitement thermique durant laquelle la température du four est maintenue constante. Le couple « temps (0.5h - 4h)/température (150 °C - 240°C) » détermine la qualité du produit final. L'atmosphère est saturée par la vapeur d'eau mais aussi par les gaz de pyrolyse.

- La troisième phase correspond à la stabilisation du produit. Le refroidissement jusqu'à température ambiante est assuré par pulvérisation d'eau. Cette phase de stabilisation dure minimum 24 heures.

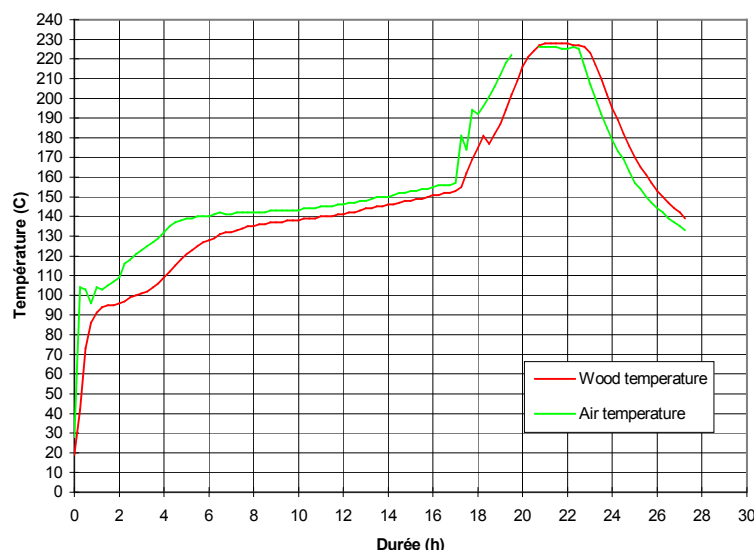


Fig.I. 9 : Courbes de température obtenues sur du hêtre (source VTT)

Les essences traitées sont le pin, l'épicéa, le bouleau et le tremble. Habituellement, les résineux subissent un traitement plus agressif que les feuillus, essentiellement à cause de leur utilisation finale. Les résineux utilisés en extérieur (bardage, parois, etc.) nécessitent plus de protection vis-à-vis de l'humidité alors que les feuillus dont la qualité principale est la couleur et le grain seront utilisés en intérieur (meuble, parquet, etc.). Selon les niveaux de traitement, on distingue trois catégories de classement des bois (Tab.I. 4). Les concepteurs du procédé VTT revendiquent globalement une réduction de l'hygroscopicité de 50%, une réduction de l'ASE variant de 50 à 90% et une augmentation de la résistance aux champignons basidiomycètes responsables de la pourriture cubique et fibreuse. En revanche, les propriétés mécaniques (flexion et résistance en flexion) sont diminuées de 30% dans les conditions de traitement les plus sévères.

Tab.I. 4 : Propriétés des bois traités en fonction de la température de traitement

Catégories	1	2	3
Température de traitement	170 – 180 °C	190 – 200 °C	210 – 230 °C
Durabilité conférée	aucune	+	++
Stabilité dimensionnelle	+	++	+++
Propriétés mécaniques	-/+	-	--
Couleur foncée	+	++	+++

La capacité totale de production pour la Finlande connaît une montée en puissance progressive avec des chiffres qui pourraient être supérieurs à 100 000 m³/ an en 2004. Le procédé développé par le Centre Finlandais de Recherche Technique (VTT) semble occuper une part importante du marché. Les produits issus de cette technologie portent l'appellation « Thermowood® ». Ce procédé repose sur trois principaux brevets N° 94 FI 945 338 ; N°94 FI 002 210 ; N°94 FI 002 209.

I.3.4 - Le procédé français

Le mot réтификаtion® (1995) est un néologisme issu de la contraction des termes « réticulation » et « torréfaction ». Le procédé consiste en une pyrolyse ménagée, sous atmosphère inerte entretenue par l'apport d'azote. La température et la pression sont contrôlées. Si le principe est simple, du fait de la complexité physico-chimique du bois, les paramètres qui influent sur le contrôle des réactions et du produit final sont nombreux. De manière générale, on distingue trois étapes :

- Première étape : phase endothermique correspondant au séchage (entre 20°C et 150°C).
- Deuxième étape : de 180°C à 250°C, le bois subit d'importantes réactions chimiques. C'est la zone de thermolyse des hémicelluloses et de la réticulation des lignines. La thermicité des réactions semble difficile à déterminer. Dans cette zone de température, le thermogramme est très variable selon les essences mais une tendance à l'exothermicité est observée.
- Troisième étape : à partir de 250°C, le bois dégage de plus en plus de chaleur attribuée aux réactions exothermiques de la dégradation des lignines puis de la cellulose.

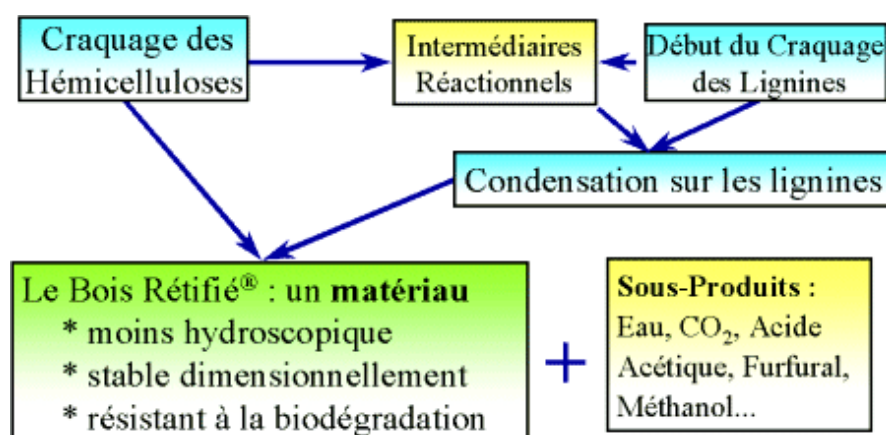


Fig.I. 10 : Principe de la rétificaion du bois (Source : SPIN)

Les essences traitées sont principalement le pin, le peuplier, le frêne et le hêtre. Les bois doivent être stabilisés à 12% d'humidité avant d'être traités. Comme les procédés décrits précédemment, les améliorations des propriétés physiques et de durabilité sont malheureusement accompagnées d'une baisse des propriétés mécaniques et plus particulièrement du module de rupture (de - 30 à - 40%).

Le développement de la technologie est assuré par la société New Option Wood (NOW) qui exploite les brevets de ARMINES (Ecole des Mines) à partir des travaux et des recherches effectués à l'Ecole des Mines de Paris et de St Etienne. La société stéphanoise "Fours & Brûleurs Rey" a été le partenaire technologique durant plusieurs années. Elle a construit le premier prototype de taille industrielle en 1997 (2 m³). L'originalité repose sur la modularité des installations. Ainsi la gamme de fours se décline en trois versions principales : 3 m, 4,5 m, et 6 m. La capacité de production annuelle peut varier de 1760 m³ à 3520 m³.



Photo I. 1 : Four REY de la société RETIMAC à Rodez. Au premier plan la pile de bois traité prête à être déchargée

Aujourd'hui quatre plates-formes de réification sont présentes en France : Les sociétés HTT à Soustons (1997), RETIBOIS à St Etienne (1998), RETITECH à La Rochelle (2000) et RETIMAC à Rodez (2001). Une cinquième plate-forme, la société SEFCO, devrait être opérationnelle à Granges sur Vologne (88) en 2004 mais sans l'appui de la technologie REY.

I.3.5 - Synthèse

Nous avons repris, dans le **Tab.I. 5** les principales caractéristiques des procédés présentés. Pour plus de détails, nous encourageons les lecteurs à se référer aux nombreux documents disponibles dans la littérature ainsi qu'à la deuxième édition de « Le bois traité par haute température » (CTBA, 2002) d'où sont extraites quelques unes de nos informations.

Globalement, il faut retenir que pour l'ensemble des bois, le traitement thermique :

- entraîne des modifications chimiques qui sont principalement une dégradation des hémicelluloses, une réticulation des lignines (cross linking) et une modification de la cristallinité de la cellulose avec différents dégagements (CO_2 , CO , H_2O , acide acétique, acide formique, méthanol, furfural,...),
- modifie les propriétés physiques (diminution du taux d'équilibre hygroscopique, réduction de l'ASE) se traduisant par une amélioration de la stabilité dimensionnelle,
- entraîne une fragilisation mécanique du matériau qui se traduit par une altération de la résistance à la flexion et une diminution du module d'élasticité,
- améliore globalement la résistance du bois aux agents de dégradation biologique tels que les champignons responsables de la pourriture molle et fibreuse, les insectes (lyctus et capricorne) à l'exception des termites.

Tab.I. 5 : Principales caractéristiques des procédés mis en œuvre dans le traitement par haute température des bois

Procédé	Enceinte chauffante	Séchage avant traitement	Atmosphère (pression)	Température maximale	Durée moyenne d'un cycle
Plato	Autoclave+ séchoir + four	Oui ($18\pm 2\%$)	Vapeur d'eau (oui)	200°C	3 à 4 jours
Menz Holz	Autoclave	Oui (6%)	Huile (oui)	220°C	20 heures
VTT	Four	Oui ($12\pm 2\%$) intégrée dans le cycle	Vapeur d'eau (non)	240°C	3 jours
Now	Four	Oui ($12\pm 2\%$)	Azote (non)	250°C	7 à 13 heures

I.4 - LES LIMITES TECHNIQUES ET SCIENTIFIQUES AU DEVELOPPEMENT DE CETTE TECHNOLOGIE

Comparé aux capacités de production évoquées précédemment, le marché du bois chauffé à haute température reste marginal. Il semblerait que le passage du laboratoire à l'échelle industrielle précipité, et par conséquent la mise sur le marché d'un nouveau produit peu ou mal caractérisé, soit en partie responsable de cette situation.

I.4.1 - Reproductibilité et absence de certification

Le traitement thermique des bois exige une grande maîtrise de la matière première et du processus de traitement pour obtenir une bonne qualité et une reproductibilité du matériau traité. De faibles variations dans les caractéristiques du matériau de départ ou dans les paramètres de traitement peuvent conduire à des résultats significativement différents. Si à ce jour, les propriétés des bois traités thermiquement dans des fours pilotes de petites dimensions sont relativement bien maîtrisées, il semble que la transposition à l'échelle industrielle soit problématique. Les différents développeurs appuyés par des organismes de recherche ont créé des tables de traitement pour tenter d'uniformiser le produit final. Ces tables sont généralement fonction de l'essence et de l'épaisseur du matériau. Malgré ces consignes, les industriels constatent de nombreux problèmes techniques liés à la reproductibilité du traitement et à son homogénéité en tout point de la charge traitée et en tout point des pièces qui constituent cette charge. Une conséquence directe est l'impossibilité de caractériser les produits finaux obtenus. Ce constat montre que des études théoriques sont encore nécessaires pour combler le vide qui demeure entre la recherche fondamentale et l'application industrielle.

L'absence de label est indiscutablement un des principaux freins au développement économique du bois traité à haute température. Cette situation est malheureusement liée aux difficultés de sa mise en œuvre et au manque de caractérisations décrits précédemment. Une enquête (Van Oost 2001) menée auprès des industriels du bois a montré que la demande d'une certification était prioritaire, bien avant la démarche marketing et le développement industriel. S'agissant d'un nouveau matériau, il s'avère qu'un certain nombre de normes et de protocoles utilisés couramment pour le bois « naturel » sont inadaptés et doivent être revus. Cela devra se

traduire par l'établissement de nouveaux protocoles d'évaluation des caractéristiques des bois traités. L'évolution vers une certification est envisagée et une démarche par le CTBA serait engagée depuis 2003. Mais le chemin à parcourir est encore long, en particulier en ce qui concerne la caractérisation du produit et la reproductibilité du procédé de traitement.

I.4.2 - Modélisation du procédé : besoin d'outil numérique adapté

L'étude du traitement thermique du bois se focalise généralement sur le choix des essences, l'influence des divers paramètres réactionnels du traitement mais fait rarement appel à la modélisation du procédé afin d'en optimiser la conduite. Quelques rares travaux ont porté sur la modélisation de la torréfaction du bois avec des résultats mitigés. Généralement développés pour prédire le comportement global du bois, ces modèles ne permettent pas de décrire de façon précise les mécanismes réactionnels et l'évolution des principaux constituants du bois durant la pyrolyse basse température.

Felfli *et al.* (1998) reprennent, dans le cadre d'une étude sur la valorisation énergétique de briquettes densifiées, le modèle de Thurner (Thurner and Mann 1981), les paramètres cinétiques calculés par Alves (Alves and Figueiredo 1988) et Di Blasi (Di Blasi and Russo 1994(b)) (Fig.I. 11).

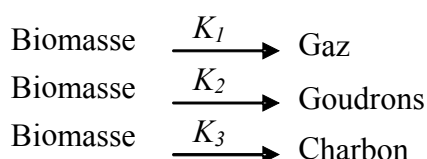


Fig.I. 11 : Modèle de pyrolyse retenu pour le dimensionnement d'un réacteur de torréfaction

L'objectif de ce travail est d'estimer l'influence de deux paramètres (coefficients de transfert de chaleur et la température) pour dimensionner un réacteur de torréfaction (Tab.I. 6). Leur modèle prend en compte les réactions initiales de pyrolyse, les variations locales des propriétés physiques et thermophysiques du solide et les transferts de chaleur et de masse. Les auteurs ne donnent aucune information précise sur la méthode de calcul employée et les principaux phénomènes physiques et chimiques rencontrés lors de la pyrolyse. La description du travail

numérique et expérimental étant très limitée, nous ne pouvons juger de la qualité et de la fiabilité de leur modèle.

Tab.I. 6 : Effet de la température et du coefficient de transfert de chaleur sur des briquettes de 20 mm de diamètre ; durée totale 1200 secondes

Coefficient de transfert de chaleur (W/m ² K)	Température (K)	Carbone fixe (%)	Volatils (%)	Rendement massique (%)
20	523	22	78	91.6
20	573	26.3	73.7	76.27
200	523	25	75	80
200	573	34.9	65.1	57.3

Le modèle développé par Bohnke (1993) est un système de trois équations basé sur trois bilans: 1) énergie, 2) masse totale, 3) masse d'eau afin de calculer trois inconnues : 1) champ de température, 2) champ de densité et 3) champ d'humidité. Ce modèle prend en compte une géométrie d'échantillon cylindrique. L'auteur néglige l'influence de la phase gazeuse, le gradient de pression dû à la vapeur d'eau et aux gaz de pyrolyse et les variations volumiques du cylindre et simplifie au maximum la description des transports d'eau. S'inspirant du modèle d'Alves et Figueiredo (1989), l'auteur opte pour la décomposition du processus en plusieurs zones de température :

- en dessous de 100°C: conduction de la chaleur diffusion de l'eau liquide,
- à 100°C: vaporisation de l'eau liquide contenue dans le bois,
- entre 100 et 180°C: conduction seule,
- à partir de 180°C: conduction-réaction exothermique.

La mise en équation du bilan d'énergie comprend un terme d'accumulation, un terme de conduction, un terme qui décrit la vaporisation de l'eau pour $T > 100^\circ\text{C}$ et enfin un terme qui décrit la réaction de pyrolyse pour $T > 180^\circ\text{C}$.

$$\underbrace{\rho_{\text{tot}} C_{\text{P tot}} \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{capacité thermique moyenne du milieu}} = \underbrace{\lambda \cdot \left\{ \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right\}}_{\text{conduction thermique loi de Fourier}} + \underbrace{\Delta H_{\text{H}} \rho_{\text{an0}} \frac{\partial X}{\partial t}}_{\text{vaporisation de l'eau}} + \underbrace{H_{\text{pyro}} \frac{\partial \text{pan}}{\partial t}}_{\text{chaleur de réaction de pyrolyse}} \quad \text{Eq.I. 1}$$

avec $C_{\text{p tot}} = \frac{XC_{\text{ph}} + C_{\text{pb}}}{1 + X}$ et $X = \text{taux d'humidité}$

Le bilan de masse prend en compte l'eau et la variation de la densité du bois suivant une loi d'Arrhenius. Dans le bilan sur l'eau, le modèle ne tient pas compte de l'évolution du coefficient de diffusion avec l'humidité. La pression interne est négligée. Le modèle de pyrolyse comprend une seule réaction dont les paramètres cinétiques ont été déterminés à partir d'une cinétique globale : $E = 80 \text{ kJ/mol}$, $A = 3.10^4$. L'auteur compare deux méthodes de calcul: une méthode explicite des différences finies (problème de convergence) et une méthode semi-implicite de Crank-Nicholson (plus stable) pour résoudre numériquement ce système d'équations. Les constantes thermiques $C_p(\text{bois})$, $\lambda(\text{bois})$ et la chaleur de la réaction de pyrolyse ont été accordées à la réalité expérimentale. Bien que très simplificateur comme le précise son auteur, ce modèle donne des résultats très prometteurs pour le bois vert, contrairement au bois sec ($X = 6\%$). Malgré tout, ce modèle rend compte de la plupart des caractéristiques des résultats expérimentaux, c'est-à-dire : un palier de vaporisation de l'eau et un dépassement de la température de consigne attribué aux réactions exothermiques. Le paramètre auquel le modèle est le plus sensible est la conductivité thermique. Le modèle ne donne pas d'indication sur l'évolution des profils de dégradation des constituants du bois : cellulose, hémicelluloses et lignine. Cette étude théorique est un grand pas vers la compréhension des mécanismes réactionnels rencontrés durant la pyrolyse basse température. Il servira de base de travail au modèle 2D développé par Rajohnson (1994).

Rajohnson *et al.* (Rahjohnson, Guyonnet *et al.* 1994) établissent un modèle mathématique selon deux directions (radiale / tangentielle) basé sur la combinaison d'un séchage haute température (Basilico, 1985; Moyne *et al.*, 1984) et le modèle de pyrolyse proposé par Alves et Figueiredo (1985). Les auteurs négligent la diffusion de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse et considèrent que la pression totale est égale à la vapeur d'eau uniquement, c'est-à-dire que la pression issue des gaz de réactions n'est pas prise en compte. Dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local entre la matrice solide et le mélange gazeux, la conservation de l'énergie inclut les phénomènes de conduction thermique (loi de Fourier), de vaporisation de l'eau et la chaleur de réaction produite par les réactions exothermiques (Eq.I. 2). La résolution du système d'équations non linéaires fait appel au code de simulation dynamique DSS/2 qui intègre simultanément les équations différentielles simples et partielles (Pirkle J.C., 1987).

$$\underbrace{\rho C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t}}_{\text{capacité thermique moyennée du milieu}} = \underbrace{\lambda \cdot \nabla^2 T}_{\text{conduction thermique loi de Fourier}} - \underbrace{\left(H_v + H_s \right) \frac{K_{rg} \cdot K_g}{v_g} \cdot \nabla^2 P}_{\text{vaporisation de l'eau}} + \underbrace{H_p \cdot \frac{\partial \rho r}{\partial t}}_{\text{chaleur de réaction de pyrolyse}} \quad \text{Eq.I. 2}$$

Ce modèle est capable, selon ses auteurs, de calculer la température, l'humidité, la densité et les profils de pression en fonction du temps. Seules la température et la perte de masse de l'échantillon ont été comparées aux données expérimentales obtenues à partir d'échantillons de hêtre stabilisés à 15% d'humidité et traités à 230° C. Les résultats montrent des courbes théoriques et expérimentales bien corrélées. L'absence de résultats complémentaires ne nous permet pas d'apprécier l'évolution de la pression interne et la fiabilité du code en conditions extrêmes. A notre connaissance, ce code développé, il y a une dizaine d'années, n'a apparemment plus fait l'objet de publications récentes.

I.5 - CONCLUSION

L'utilisation du bois dans le domaine de la construction et de l'ameublement a beaucoup évolué. Ses nombreuses qualités sont reconnues : écologique, technique, esthétique,... A la suite de rapports alarmants établissant que la santé des consommateurs pouvait être affectée au contact des bois traités chimiquement, de nouvelles technologies comme le bois traité à haute température sont apparues. Durant ces deux dernières décennies, l'engouement pour les bois modifiés a ainsi favorisé l'émergence d'une expertise scientifique regroupée dans un réseau actuellement limité à l'Europe. Certains leviers stratégiques (propriétés et gains obtenus sur le matériau, alternative de valorisation pour des bois peu durables, aspect esthétique amélioré, image écologique,...) ont encouragé les industriels à se lancer dans cette voie alternative. Toutefois, à un moment crucial de la vie du développement de ce matériau, de nombreuses études montrent que le produit, de toute évidence, n'est pas arrivé à maturité. Face à ce constat, gageons que les sciences du bois aidées par les derniers développements en matière de simulation numérique nous aideront à relever le défi.

CHAPITRE II

Choix d'un modèle de pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la micro-particule



Svante August Arrhénius (1859-1927)

Chimiste suédois, qui a contribué à poser les bases de la chimie moderne, il est le père de la théorie ionique qui sert à expliquer le passage du courant électrique dans une solution.

Né près d'Uppsala, il fait ses études à l'université d'Uppsala et obtient son diplôme de doctorat en 1884. Alors qu'il est encore à l'université, il étudie la conductivité des solutions électrolytiques (conductrices de

charges électriques). Dans sa thèse de doctorat, il formule la théorie de la dissociation électrolytique. Cette théorie considère que, dans les solutions électrolytiques, les composés chimiques dissous sont dissociés en ions, même en l'absence de courant traversant la solution. Arrhenius postule également que le degré de dissociation augmente avec la dilution de la solution. Mal reçue par son jury de thèse, cette théorie fut vivement combattue par des chimistes qui s'étonnaient que des composés très stables fussent dissociés sans effet thermique notable. Il faudra tout le poids moral d'un Ostwald pour faire triompher la théorie de la dissociation électrolytique. Plus tard, la théorie d'Arrhenius sur la dissociation électrolytique est cependant acceptée et devient finalement l'une des pierres angulaires de la chimie physique et de l'électrochimie moderne.

Dans le domaine de la cinétique chimique, on doit à Arrhenius la notion d'énergie d'activation (1889). Il observe que la vitesse des réactions chimiques augmente de façon importante avec la température, et de façon proportionnelle à la concentration des molécules activées. Cette loi provient de l'application de la thermodynamique classique (V. Boltzmann) à l'expression de la constante de vitesse d'une réaction en fonction de l'énergie d'activation E (caractéristique de la réaction).

Arrhenius devient professeur de chimie à l'université de Stockholm en 1895 et directeur de l'Institut Nobel de chimie physique en 1905. Il a reçu le prix Nobel de chimie en 1903. Il a écrit des ouvrages dans le domaine de la chimie physique et biologique, de l'électrochimie et de l'astronomie (où il émet l'hypothèse que la vie sur Terre a pour origine des spores propagées dans l'espace par la pression de radiation).

II.1 - Introduction

La pyrolyse de la biomasse fait l'objet d'une intense recherches scientifiques depuis plusieurs décennies et plusieurs articles bibliographiques sont disponibles dans la littérature (Beall and Eickner 1970; Roberts 1970 ; Antal 1983; Antal 1983; Gronli, Antal *et al.* 1999). La majorité des études établissent clairement que 95% des réactions de thermolyse surviennent entre 200 et 400°C. Comprendre ces phénomènes passe d'abord par l'identification des chemins réactionnels et la détermination des paramètres cinétiques mis en jeu lors de la dégradation thermique des constituants chimiques du bois.

En s'appuyant sur une abondante production littéraire, nous dresserons, dans une première partie, une revue bibliographique relativement complète des différents modèles de pyrolyse de la biomasse. Cette étude sera essentiellement orientée vers la pyrolyse de micro-particules contrôlée par les cinétiques chimiques. Nous limiterons cette investigation aux études et recherches présentant un intérêt scientifique de premier ordre par rapport à notre sujet. C'est-à-dire les formulations capables de décrire de façon détaillée la décomposition chimique de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines. Après avoir identifier les mécanismes réactionnels, nous sélectionnerons un modèle de dégradation thermique pour chacun des constituants du bois. Deux températures de pyrolyse seront alors retenues pour lesquelles le comportement des hémicelluloses, celluloses et lignines sera étudié. Ces modèles seront, par la suite, couplés avec un modèle complexe de séchage pour aborder l'étude théorique du traitement thermique du bois à l'échelle de la macro-particule (chap. IV).

Pour satisfaire à une bonne compréhension et interprétation des modifications chimiques subies par le matériau au cours du traitement thermique, il est indispensable de donner quelques notions concernant l'anatomie du bois naturel et sa composition chimique.

II.2 - Anatomie du bois

Le bois est un ensemble de tissus cellulaires, de consistance plus ou moins dur, formant la masse principale du tronc des arbres. C'est un matériau qui présente des tissus hétérogènes et organisés. Les deux grands groupes d'arbres (résineux et feuillus) se distinguent très nettement à l'échelle microscopique. La structure du bois des conifères (gymnosperme) est relativement

simple et uniforme. Les mêmes cellules, les trachéides, orientées verticalement, assurent le double rôle de conduction de la sève et de support mécanique. La structure des bois de feuillus (angiosperme) est beaucoup plus complexe. Le nombre d'éléments constitutifs est plus grand et leur agencement plus variable. Le bois est constitué de vaisseaux (rôle de conduction), de fibres ligneuses (rôle de soutien) et de cellules parenchymateuses. La **Fig.II. 1** illustre d'une manière simple le bois de résineux à différents niveaux d'observation : les tissus, la cellule et la paroi cellulaire.

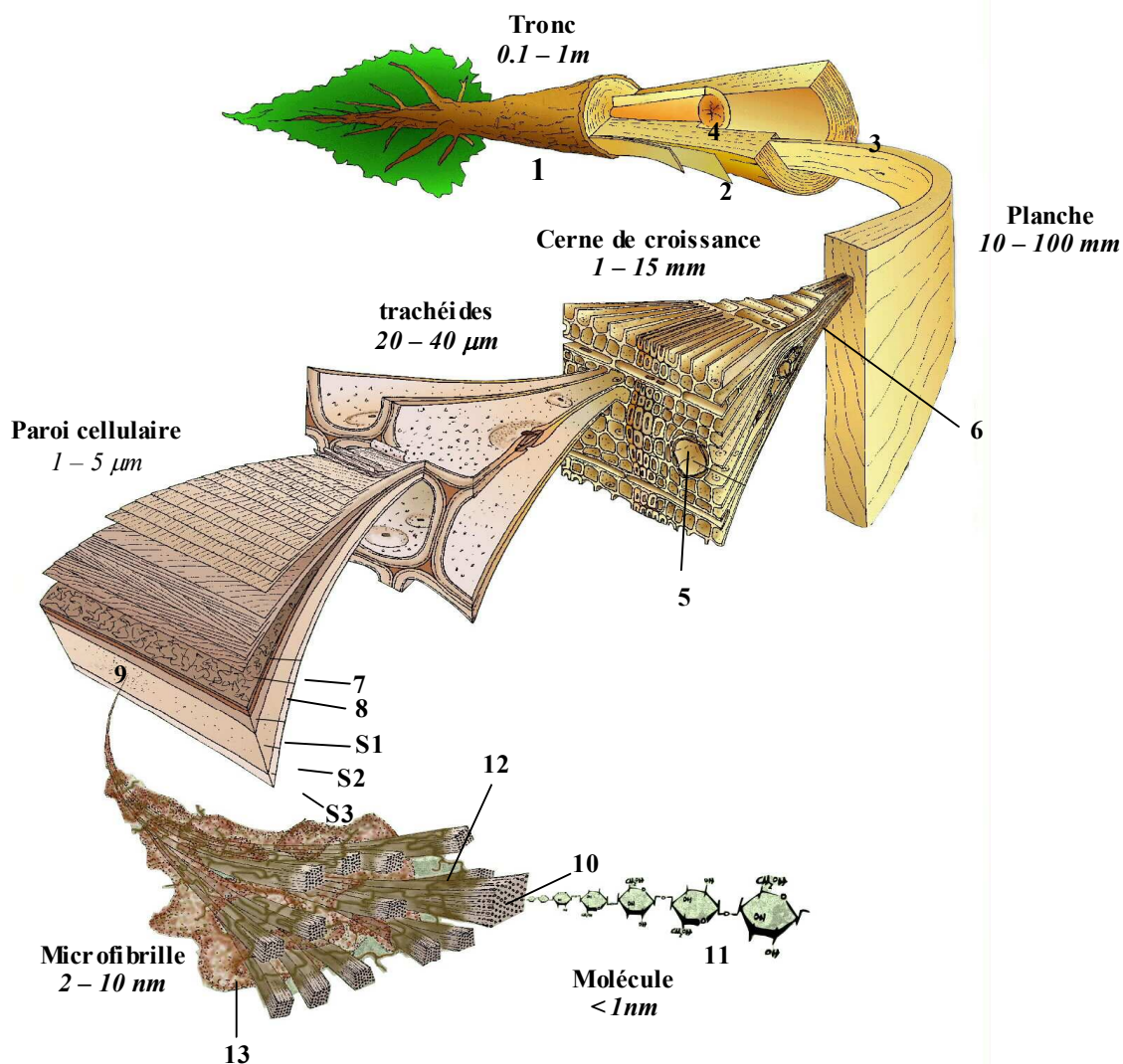


Fig.II. 1: Différentes échelles d'observation d'un bois de résineux d'après Harrington (Harrington 1996).

La majorité des éléments présents dans un tronc d'arbre (**1**) sont morts. Cependant, il existe une fine couche de cellules vivantes, assurant la division cellulaire, située entre le bois et le liber

(ou écorce interne) appelée le cambium **(2)**. L'aubier **(3)** est constitué de cellules reliées entre-elles par les perforations (ouverture à chaque extrémité) et formant les trachéides **(5)**. La circulation de la sève brute s'effectue verticalement par les trachéides mais aussi dans une moindre mesure, horizontalement par les ponctuations. Lorsque les trachéides ne sont plus fonctionnelles, on obtient alors le bois de cœur **(4)**. Les rayons **(6)**, lames de cellules parenchymateuses, outre leur rôle de conduction dans le sens horizontal, assurent également le stockage et la distribution de substances de réserve. Lors de la genèse des cellules par division, une couche mitoyenne de nature pectique se forme, puis les cellules sécrètent une paroi primaire **(8)** de cellulose de part et d'autre de cette couche mitoyenne. L'ensemble formé par les deux parois primaires et la couche mitoyenne est appelé lamelle moyenne **(7)**. Par la suite, au cours de la différenciation de la cellule, apparaît la paroi secondaire **(9)**, mince, épaisse ou très épaisse, composée de trois couches successives : les couches **S1**, **S2** et **S3**. Ces différentes couches, composées de microfibrilles **(10)** de cellulose **(11)** associée à des hémicelluloses **(12)** et de la lignine composent la matrice amorphe **(13)**. Les couches **S1** et **S3** assurent la résistance à la compression alors que la résistance à la tension est assurée par la couche **S2**.

II.3 - Composition chimique du bois

La composition chimique du bois est complexe et présente une grande hétérogénéité. Le bois est essentiellement constitué de matériaux moléculaires et macromoléculaires : cellulose, hémicelluloses et lignine. L'isolement des constituants est rendu difficile par leur étroite association dans les parois cellulaires. Nous avons représenté les interactions entre les différents constituants chimiques dans une fibre du bois (**Fig.II. 2**). La cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre, les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses, les lamelles de jonction inter-fibres sont composées presque uniquement de lignine.

A l'état naturel, les fibres sont liées entre-elles par une interaction des lignines et des hémicelluloses : la lignine joint les fibres de bois entre-elles, les hémicelluloses lient la cellulose et les lignines.

Un réseau supplémentaire de pectines augmente la complexité de la matrice.

A la fin de la croissance, le réseau polysaccharidique peut être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

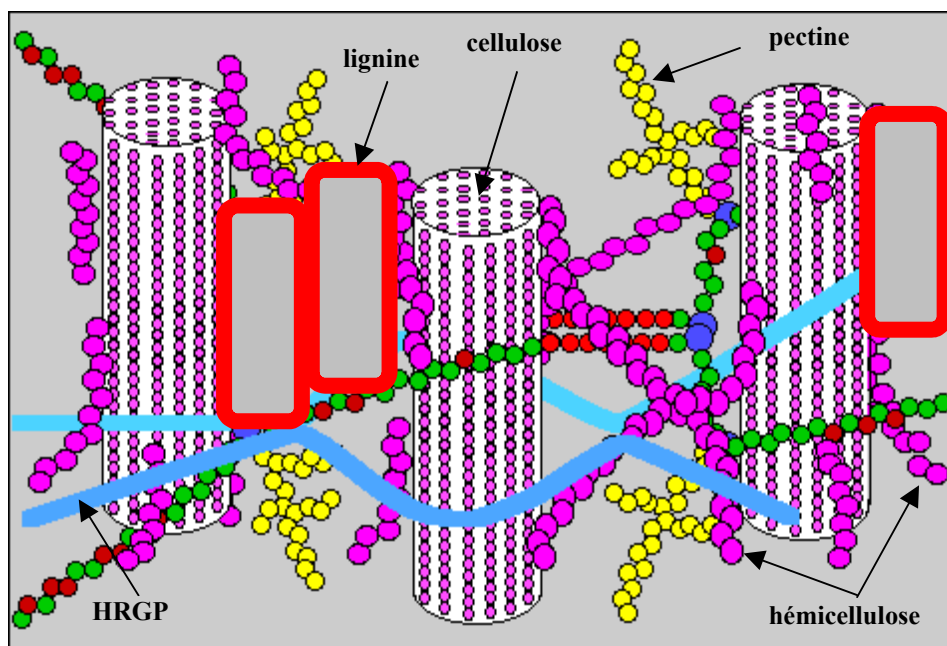


Fig.II. 2 : Représentation schématique d'une fibre de bois. (source : Biologie et Multimédia - Université Pierre et Marie-Curie, 2002).

L'analyse chimique peut encore une fois conduire à différencier le bois de conifère et le bois de feuillus (Fengel and Wegner 1989). La teneur en lignine est plus élevée pour les bois de conifères alors que les bois de feuillus possèdent plus de carbohydrates et de composés extractibles. En général, la proportion des macromolécules contenues dans la paroi cellulaire représente en moyenne 95% du matériau bois ; 40 à 50% pour la cellulose, 15 à 30 % pour la lignine et 10 à 30% pour les hémicelluloses (**Tab.II. 1**).

Tab.II. 1: Répartition moyenne (% en masse)des composés chimiques dans les bois feuillus et résineux (Sjostrom 1993).

	Résineux	Feuillus
Cellulose	42 +/- 2	45 +/- 2
Hémicellulose	27 +/- 2	30 +/- 5
Lignines	28 +/- 3	20 +/- 4
Extractibles	3 +/- 2	5 +/- 4

II.3.1 - La cellulose

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosiques, il n'est pas surprenant que son étude revêt un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui est consacré. Bien que la structure chimique de la cellulose soit

bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est constamment associée aux hémicelluloses, le complexe cellulose-hémicellulose prend alors le nom d'holocellulose. Ce polyholoside à la formule brute $(C_6H_{10}O_5)_n$ est caractérisée par son degré de polymérisation moyen qui correspond au nombre de motifs glucopyranoses constituant une chaîne de cellulose (**Fig.II. 3**). Pour le coton, le nombre d'unités glucopyranoses est d'environ 1500, alors que pour la cellulose du bois, il peut atteindre 10000. Ce corps chimiquement bien défini est constitué à 98% d'unités -O-glucopyranose reliées par des liaisons $\beta(1-4)$ glucosidiques. Chaque motif glucose est tourné de 180° par rapport au voisin et des liaisons hydrogènes intramoléculaires sont ainsi favorisées lui conférant une linéarité et une rigidité exceptionnelle. La structure cristalline de la cellulose a été déterminée par diffraction des rayons X et par des méthodes basées sur la polarisation du rayonnement infrarouge (Sjostrom 1993). Elle se présente sous la forme de microfibrilles de 2 à 6 nm de diamètre, agglomérées en fibrilles de diamètre compris entre 60 et 360 nm et de longueur infinie.

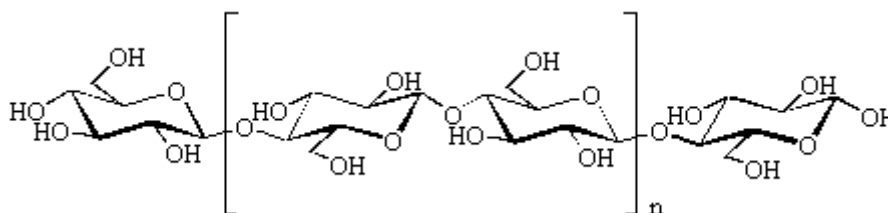


Fig.II. 3 : La cellulose est un homopolysaccharide composé d'unités β -D-glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique $\beta(1-4)$ (Sjostrom 1993)

Certains auteurs expliquent la relative stabilité thermique de la cellulose par le caractère très structuré des fibrilles. La perte de certaines propriétés mécaniques du bois chauffé serait due simultanément aux cassures des liaisons glucosidiques entre les monomères de glucoses et des liaisons hydrogènes inter et intramoléculaires (Emsley and Stevens 1994). Cette fragilité serait accentuée par la présence de sucres, tels que le galactose, le mannose et le xylose, au sein des fibres (Nevell and Zeronian 1985). Concernant la cristallinité de la cellulose, les hypothèses sont dispersées. De façon générale, le traitement thermique conduirait à une augmentation sensible du taux de cristallinité global. La raison la plus probable serait un changement de l'état cristallin avec cristallisation des zones amorphes. Par rapport à la partie hautement microcristalline, il semblerait que les régions amorphes soient plus réactives, les molécules moins

ordonnées étant préférentiellement dégradées (Sivonen, Maunu *et al.* 2002). Des études ont montré qu'un traitement thermique continu ou intermittent aurait les mêmes effets sur le degré de cristallinité de la cellulose (Bhuiyan, Hirai *et al.* 2001).

Les mécanismes de dégradation de ce carbohydrate ont largement été décrits dans la littérature (Shafizadeh and Bradbury 1979). La pyrolyse de la cellulose est généralement caractérisée par deux réactions correspondant respectivement à une déshydratation et à une dépolymérisation. Le premier chemin réactionnel se produisant entre 250 et 280 °C aboutit à la formation d'un résidu intermédiaire solide (65 à 70%) et de produits volatils (30 à 35%) alors qu'une température plus élevée (>280°C) favorisera la dépolymérisation de la cellulose en lévoglucosane, c'est-à-dire en 1,6-anhydro- β -D-glucopyranose, qui représente le principal composé intermédiaire (Roberts 1970). A basse température (<300°C), Shafizadeh propose le mécanisme de dégradation prédominant suivant, rapporté par Permadi (Permadi 2000) :

- scission des chaînes diminuant le degré de polymérisation (150-190°C),
- apparition de radicaux libres (mécanisme d'initiation de la pyrolyse, propagation et formation de produit). Ces radicaux entraînent des scissions des chaînes et des oxydations. Sous azote, ces dernières proviennent de la rupture de liaisons glucidiques et pyranoses :
- déshydratation le long de la chaîne en même temps que la scission des chaînes,
- formation de fonctions carbonyle et carboxyle,
- évolution en faible quantité de monoxyde de carbone (décarbonylation) et du dioxyde de carbone (décarboxylation) dès 150-200°C sous azote.

II.3.2 - Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et donc mal définis. La classe la mieux étudiée correspond aux xyloglucanes (**Fig.II. 4**). Ils sont constitués d'une chaîne de glucose (bêta 1-4) et de courtes chaînes latérales de xylose, galactose et fructose. La nature et la proportion des hémicelluloses varient sensiblement entre les espèces, paramètre qui aura un rôle déterminant dans le comportement du bois lors du traitement thermique.

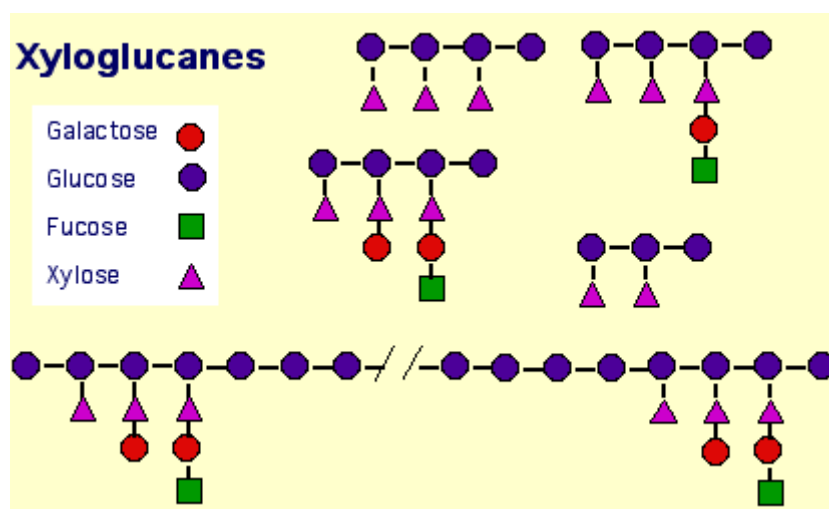


Fig.II. 4 : L'hydrolyse ménagée et l'analyse des différents fragments obtenus ont permis de connaître la structure de la chaîne de xyloglucanes (source : Biologie et Multimédia - Université Pierre et Marie-Curie, 2002)

Les transformations chimiques concernant les hémicelluloses durant la pyrolyse n'ont guère été abordées. De tous les polymères du bois, ces molécules sont les plus instables thermiquement. Les xylanes semblent les plus réactives et seraient très sensibles aux réactions de dégradation et de déshydratation entre 200 et 260°C (Kotilainen 2000). Elles sont la principale source de produits volatils (essentiellement les furfurals et l'acétaldéhyde) et jouent un rôle important dans les réactions d'initiation et de propagation des réactions de pyrolyse. De faibles différences dans la structure chimique influenceraient de façon significative la décomposition thermique des saccharides. Ainsi le glucose et le mannose, molécules qui diffèrent seulement par la configuration stérique du groupe hydroxyle sur le deuxième carbone, ont des voies de dégradation différentes (Pavlati and Gregorski 1985). Plus la structure moléculaire est complexe, plus la température de dégradation sera élevée (Williams and Besler 1994). La formation d'acide acétique à partir de la scission des groupements O-acetyl et la formation d'acide formique à partir de l'acide glucuronique en présence d'eau auraient un effet notable sur l'intensité de la dégradation du bois (Bourgois and Guyonnet 1988; Bourgois, Bartholin *et al.* 1989) et catalyserait la scission des carbohydrates et des lignines (Tjeerdsma, Boonstra *et al.* 1998). Les différents types d'hémicelluloses n'ayant pas le même comportement vis à vis de la température de traitement, le couplage de différentes techniques analytiques (thermogravimétrie couplée à la spectrométrie de masse, spectrométrie infrarouge, dosages chimiques et diffraction des rayons X) permet d'expliquer une partie des réactions observées,

(Avat 1993). Ces résultats semblent en accord avec la littérature dans l'intervalle de températures 250 – 305 °C (Beall and Eickner 1970)(**Tab.II. 2**).

Tab.II. 2: Origine des principales modifications chimiques des hémicelluloses au cours du traitement thermique (Avat, 1993)

Hémicelluloses	Modifications observées
Riches :	
- en acide uronique	- Fort dégagement de CO ₂
- en 4-O-Methyl (peuplier)	- Fort dégagement de méthanol
- en groupements acetyles (peuplier)	- Fort dégagement d'acide acétique, carboxydatation importante à 240°C pour le hêtre, 250°C pour le pin.
- en groupement esters (douglas)	- Fort dégagement d'acide acétique
- en arabinose (peuplier - résineux)	- Fort dégagement d'eau
- en galactane (résineux)	- Dégradation rapide en deux étapes
- en mannanes (résineux)	- Décomposition rapide dès les basses températures qui se prolonge lentement à haute température, leur participation au complexe ligno-carbohydrate les rend plus résistants
- en xylane (feuillus)	- Vitesse de décomposition lente avec disparition totale avant les mannanes
	- Temps de séjour important

Différents mécanismes de dégradation des hémicelluloses ont été avancés. Fengel et Grosser (Fengel and Grosser 1976) proposent le schéma représenté dans la **Fig.II. 5** : 1) de 230°C à 245°C, les réactions mises en jeu seraient à l'origine de la dégradation de l'acide 4-O-méthyl-glucuronique responsable de la formation d'acide formique, 2) suivie par la décomposition du xylane et la production de furfural entre 245°C et 270°C, 3) Au-delà, il y aurait production des plus petites molécules (produits volatils), les produits lourds étant attribués à la dégradation de la lignine.

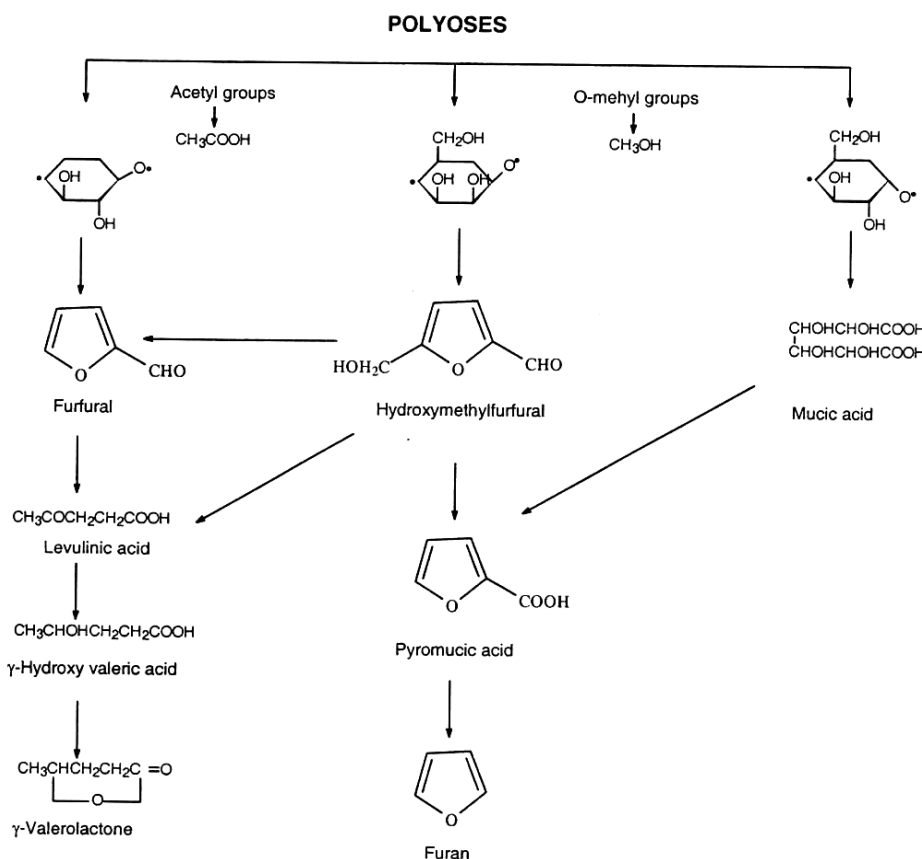


Fig.II. 5 : Mécanisme de dégradation des hémicelluloses proposé par Fengel (1989)

II.3.3 - Les lignines

Lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de compositions et de structures variables et complexes. Les lignines résultent de la polymérisation oxydative de trois alcools phénoliques (**Fig.II. 6**). La multiplicité des unités de base, (parahydroxyphényle, guaiacyle et syringyle) des types de liaisons et des combinaisons détermine un grand nombre de structures tridimensionnelles encore mal connues (**Tab.II. 3**).

Tab.II. 3 : Radicaux substituant le cycle aromatique des lignines

Nom du cycle	Hydroxy-benzoyle (H)	Gaïacyle (G)	Syringyle (S)
Substitution du cycle	4-hydroxy	3méthoxy-4-hydroxy-	3,5diméthoxy-4 hydroxy-
OH	Alcool coumarylique	Alcool coniférylique	Alcool sinapylique

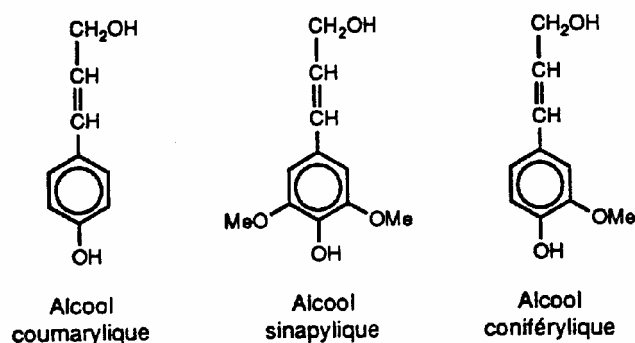


Fig.II. 6 : Motifs élémentaires de la lignine (Sjostrom 1993)

L'étude de la structure des lignines reste difficile car les relations entre ce polymère et les autres constituants de la paroi cellulaire sont mal connues. Elles ne peuvent être dissociées des autres constituants des parois végétales qu'après des traitements physiques ou chimiques énergiques qui altèrent en partie leur intégrité structurale. Le type de liaison intermonomérique le plus fréquemment rencontré dans les lignines, est la liaison labile -O-4 alkyl aryl éther (Fig.II. 7). D'autres types d'unions intermonomériques font intervenir des liaisons carbone-carbone par exemple. La thioacidolyse coupe de façon spécifique les liaisons -O-4 et permet de caractériser la composition monomérique des lignines.

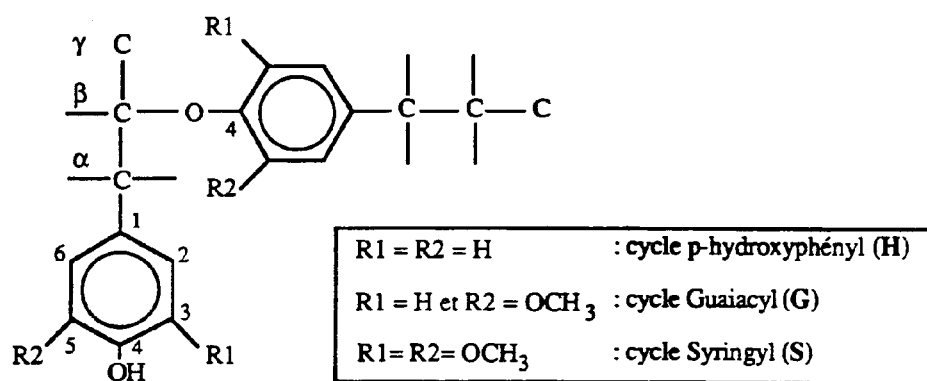


Fig.II. 7 : Structure et nomenclature (H,G et S) des unités phénylpropane des monomères constitutifs des lignines-Structure de la liaison -O-4 alkyl aryl éther la plus fréquente

Comparativement à la cellulose ou aux hémicelluloses, la pyrolyse de la lignine est relativement peu explorée et peu comprise (Ramiah 1970; Gardner, Schulz *et al.* 1985; Jakab, Faix *et al.* 1995; Kacik, Kacikova *et al.* 1999; Pollet, Mila *et al.* 2000; Blazek, Buryan *et al.* 2001; Baumberger, Dole *et al.* 2002). Des trois principaux constituants du bois, la lignine serait

celui qui commence à se décomposer dès les basses températures (110-200°C). Il semblerait qu'à ces températures, seules des réactions de condensation soient présentes et non pas une dégradation réelle qui n'interviendrait qu'au-delà de 400°C (Gardner, Schulz *et al.* 1985; Avat 1993). Des travaux ont montré une forte interaction entre les différents groupes fonctionnels et le comportement thermique des lignines (Jakab, Faix *et al.* 1997). Ainsi on pourra noter qu'à basse température (<250°C), les groupements hydroxyl (OH) catalysent la rupture des fonctions acides COOH entraînant la formation d'eau et de dioxyde de carbone. Plus récemment, des études ont montré que le traitement thermique favoriserait la formation des radicaux phénoxyles par arrachement d'hydrogène sur les fonctions phénoliques des constituants du bois. Ces résultats mettraient en évidence la participation des lignines et des substances extractibles dans le processus de dégradation thermique du bois (2003). Par leur capacité antioxydante liée à leur caractère aromatique, les lignines peuvent désactiver, par des réactions de transfert radicalaire, les radicaux peu stables formés lors de la dégradation des hémicelluloses en formant des radicaux phénoxyles stables détectables par RPE. Des analyses en RMN ont montré que la modification des lignines était liée à des réactions de thermo-réticulation évoquées dans la littérature (Chanrion and Schreiber 2002) (Fig.II. 8).

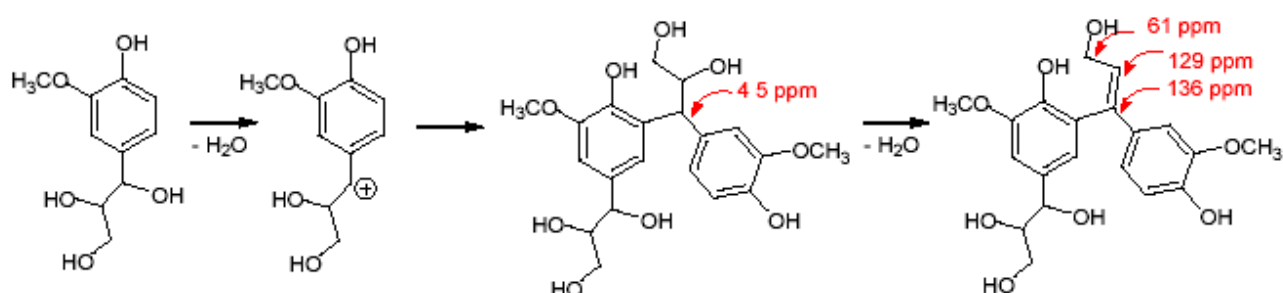


Fig.II. 8 : Exemple de réactions de réticulations possibles sur un modèle de lignine

Baumberger *et al.* (Baumberger, Mila *et al.* 2002) ont montré qu'une redistribution des liaisons intramoléculaires, essentiellement basée sur une augmentation de la fréquence des liaisons carbone-carbone résistantes et une diminution des liaisons éthers cibles des attaques physico-chimiques ou biologiques, conduirait à un réseau de lignines plus résistantes, véritable barrière physique vis à vis de l'eau et des enzymes fongiques (Tjeerdsma, Boonstra *et al.* 1998). Les propriétés des lignines, et en particulier la température de transition vitreuse, seraient proportionnellement liées à leur degré de condensation, les phases de transition fluctuant entre 170 et 190°C. La

Fig.II. 9 représente les différentes voies impliquées dans la pyrolyse de la lignine (Van der Hage, Mulder *et al.* 1993). Deux mécanismes, rupture homolytique radicalaire des liaisons α -et β -alkyl-aryl éther et recombinaison intramoléculaire auraient lieu simultanément.

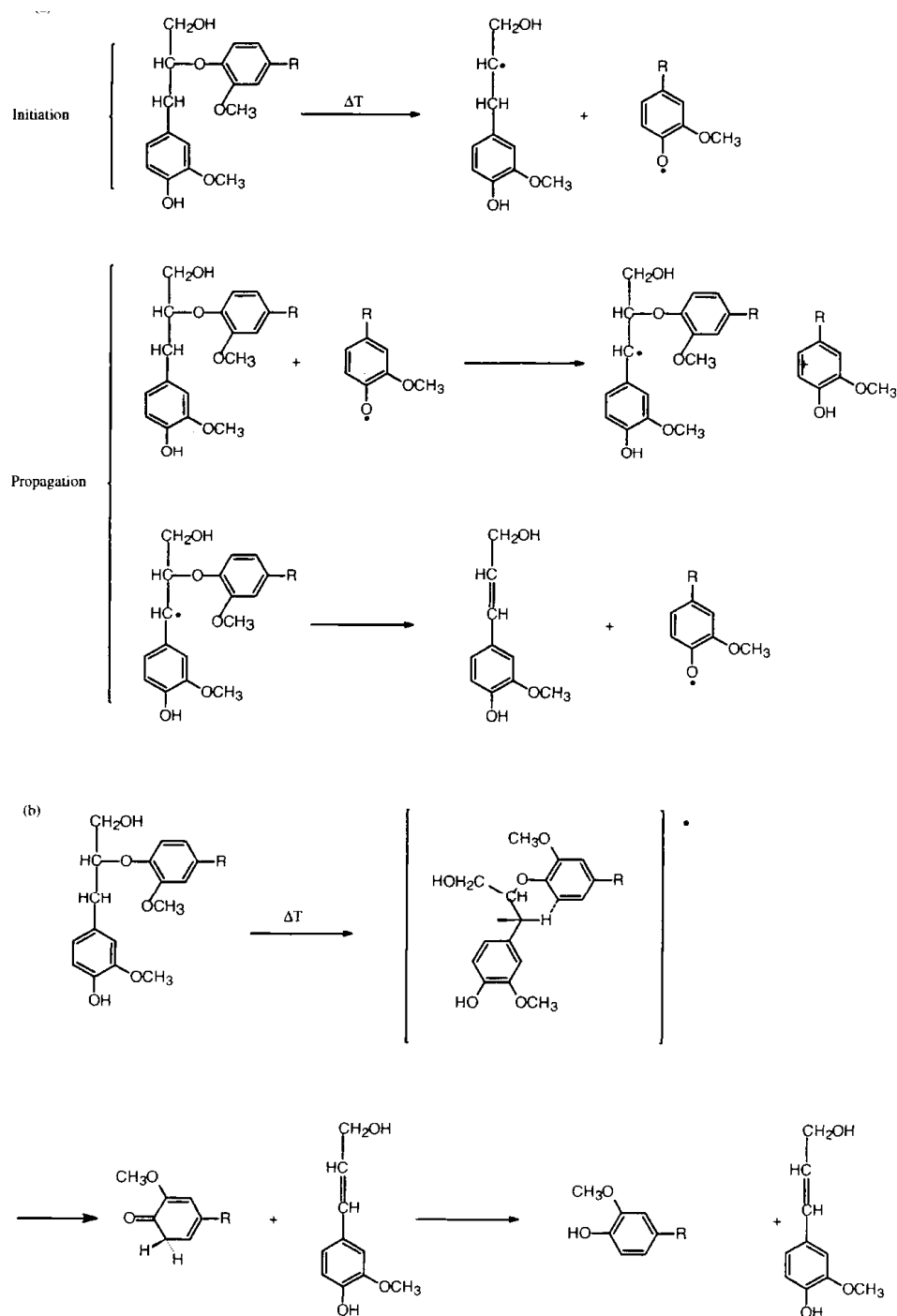


Fig.II. 9 : Mécanisme de décomposition de la lignine : (a) rupture radicalaire, (b) recombinaison intramoléculaire (Van der Hage, Mulder *et al.* 1993)

II.3.4 - Les composés extractibles

Le terme "extraits" recouvre un grand nombre de constituants qui peuvent être extraits avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane. Le taux d'extractibles est très variable d'une essence à l'autre, de 1,2 % de la masse sèche pour un feuillu tempéré à 3,5 % voire 10 % pour un résineux. Certaines propriétés intrinsèques au bois sont dues à la présence de ces composés. De nombreuses espèces contiennent des substances extractibles toxiques pour les bactéries, champignons et termites. D'autres extraits confèrent la couleur ou l'odeur au bois et transforment son comportement physico-chimique en modifiant sa densité et sa porosité. Une partie de ces extraits est appelée "résine", terme qui ne caractérise pas des constituants chimiques mais plutôt un aspect physique. Néanmoins, on peut citer les composés suivant qui eux caractérisent la résine : terpènes, lignanes, flavonoïdes et autres composés aromatiques. Peu d'études décrivant l'effet du traitement thermique sur les extractibles ont été publiées (Roy, Pakdel *et al.* 1990) (Kotilainen, Alen *et al.* 1999; Kotilainen, Toivanen *et al.* 2000). L'extraction de ces composés inhiberait en partie la formation d'acide formique, d'acide acétique et la production de lévoglucosane. Leur décomposition serait similaire à celle des lignines mais avec une vitesse de dégradation supérieure aux basses températures (Raveendran, Ganesh *et al.* 1996). Les principaux produits obtenus sont des acides carboxyliques aliphatiques mais peu de dioxyde de carbone en raison de la faible teneur en oxygène des composés extractibles (Alen, Kuoppala *et al.* 1996).

II.2 - L'analyse thermique

De nombreux modèles visant à représenter la pyrolyse d'une particule solide figurent dans la littérature. Faisant appel à deux disciplines, le transfert de chaleur et de masse en milieu poreux et la cinétique chimique, la plupart des auteurs ont développé des modèles dans le but d'étudier le comportement du bois et plus généralement de la biomasse aux hautes températures. Pour comprendre plus précisément les événements se déroulant lors de la pyrolyse, deux approches ont été proposées : la première considère la biomasse comme un seul élément homogène (en anglais : Lumped parameter approach), la deuxième prend en compte la contribution de chacun des composés du bois : cellulose, hémicelluloses et lignine. De façon générale, les mécanismes

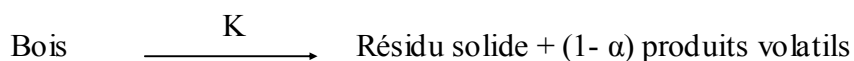
de décomposition thermiques des matériaux polymériques à longue chaîne sont très compliqués. L'analyse thermique doit, en ce sens, permettre de connaître les transformations physico-chimiques du bois au cours de l'augmentation de la température. Dans un premier temps, nous présenterons de façon succincte les techniques et méthodes mises en œuvre dans la détermination des paramètres cinétiques avant d'aborder, de manière plus détaillée, les mécanismes réactionnels de dégradation du bois et de ses principaux constituants. Nous apporterons une attention toute particulière à la cellulose et aux hémicelluloses dont le comportement thermique est à l'origine des nouvelles propriétés du bois chauffé à haute température.

II.2.1 - Techniques expérimentales

Une large variété de techniques expérimentales est disponible pour étudier la pyrolyse du bois. Les plus fréquemment employées sont l'analyse thermique gravimétrique (TGA) (Tang and Neill 1964; Broido and Weinstein 1970; Shafizadeh and McGinnis 1971; Varhegyi, Antal *et al.* 1989; Gronli, Varhegyi *et al.* 2002), l'analyse thermique différentielle (DTA) (Arseneau 1961; Sefain, El-Kalyoubi *et al.* 1985; Jakab, Faix *et al.* 1995; Ghetti, Riccaa *et al.* 1996; Cozzani, Lucchesi *et al.* 1997; Reina, Velo *et al.* 1998) ou encore la calorimétrie à balayage (DSC) (Beall 1971; Simkovic, Balog *et al.* 1995; Statheropoulou, Liodakisa *et al.* 1997; Antal, Varhegyi *et al.* 1998; Weiland, Guyonnet *et al.* 1998; Tsujiyama and Miyamori 2000). Une caractérisation qualitative des gaz produit lors de la dégradation est possible par un couplage avec d'autres appareils d'analyse (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse,...). Afin de déterminer les constantes cinétiques qui décrivent les mécanismes de dégradation thermique de la biomasse et de ses composés, les chercheurs ont travaillé à l'échelle de la microparticule (<1mm) où seules les réactions chimiques gouvernent le processus de pyrolyse (Maa and Bailie 1973; Simmons and Gentry 1986).

II.2.2 - Détermination des paramètres cinétiques

De manière générale, la pyrolyse du bois et de ses composants est fréquemment décrite par une réaction unique irréversible d'ordre 1:



La cinétique de dégradation du bois s'exprime couramment en fonction du degré d'avancement et est donnée par l'équation différentielle :

$$d\alpha/dt = K(T)f(\alpha) \quad \text{Eq.II. 1}$$

La loi d'Arrhénius est la forme la plus couramment retenue pour l'expression analytique de la constante de vitesse K :

$$K(T) = A \exp (-E/RT) \quad \text{Eq.II. 2}$$

Ou A, E, R et T sont respectivement la fréquence ou facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation, la constante des gaz parfaits et la température. $f(\alpha)$ est habituellement défini par:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad \text{Eq.II. 3}$$

n étant l'ordre de la réaction et α l'avancement de la réaction défini par :

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{(m_0 - m_\infty)} \quad \text{Eq.II. 4}$$

En supposant la réaction du premier ordre, l'intégration de l'équation 1 nous amène à l'expression analytique du degré d'avancement α en fonction du temps :

$$D\alpha/dt = A \exp (-E/RT) (1 - \alpha) \quad \text{Eq.II. 5}$$

L'intégration de l'équation 5 mène à l'équation 6 utilisée dans le calcul des paramètres cinétiques par la méthode différentielle (Williams and Besler 1994).

$$\ln \left[\frac{d\alpha / dt}{1 - \alpha} \right] = \ln(A) - E/RT \quad \text{Eq.II. 6}$$

En utilisant expérimentalement les valeurs de α et $d\alpha/dt$, le graphe $\ln \left[\frac{d\alpha / dt}{1 - \alpha} \right]$ en fonction de $1/T$ donne idéalement une droite de pente égale à $-E/R$. L'ordonnée à l'origine est égale à $\ln(A)$ (**Fig.II. 10**).

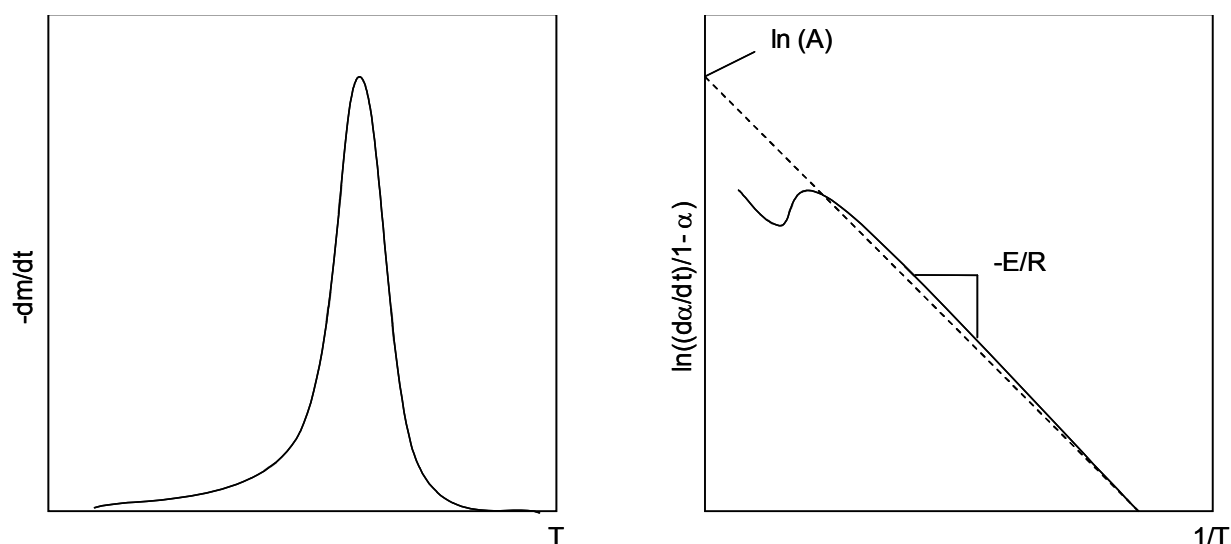


Fig.II. 10 : Courbe générale (différentielle et logarithmique correspondante) pour la détermination des paramètres cinétiques

La détermination des paramètres cinétiques (E , A et n) est réalisée en régime isotherme, dynamique ou les deux quand il s'agit de comparer les résultats (Fairbridge, Ross *et al.* 1978; Reina, Velo *et al.* 1998). Classées en trois catégories, les méthodes de calcul sont basées sur les données de perte de masse (méthodes intégrales), sur les données de perte de masse et de vitesse (méthodes différentielles) ou sur des données spécifiques (méthodes spéciales). Carrasco (Carrasco 1993) a étudié ces différentes méthodes et comparé les solutions obtenues à partir d'un polymère. Les valeurs des paramètres cinétiques varient considérablement, avec des ordres de réactions compris entre 0,8 et 1,4, des énergies d'activations et les facteurs pré-exponentiels compris respectivement entre 100 et 160 kJ/mole et $2,07 \cdot 10^8$ et $9,38 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$. La méthode la plus précise serait la méthode différentielle. Vovelle (Vovelle, Mellottee *et al.* 1986) comparera cinq techniques qu'il applique à son mécanisme de dégradation du bois. Seules deux méthodes (méthode de Freeman et Carroll (Freeman and Carroll 1958) et sa méthode) conduisent à des paramètres cinétiques communs. Les trois autres méthodes (méthode du point maximum, de Coats et Reffern, et de Broido) conduisent aux mêmes valeurs pour la cellulose mais à des valeurs différentes pour les autres composés. Le tableau II.4 donne un résumé des conditions expérimentales et des valeurs cinétiques relevées dans la littérature

Tab.II. 4 : Constantes cinétiques calculées pour le bois et ses constituants

Référence	Matériau	n	Conditions opératoires	E (kJ/mol)	A(s ⁻¹)
(Tang and Neill 1964)	Cellulose	1	TGA, 200-460°C,	147	7,20.10 ¹⁰
	Lignine	1	3°C/min, vide	88	16.10 ⁵
(Akita and Kase 1967)	Cellulose	1	TGA, DTA, 0.23-5°C/min, N ₂ , vide	224	1.10 ¹⁵
(Fairbridge, Ross <i>et al.</i> 1978)	Cellulose	1	TGA, 7°C/min, N ₂ et air	248	3,98.10 ¹⁸
(Rogers and Ohlemiller 1980)	Whatman	0.5	TGA, 200-400°C, 1.5°C/min, N ₂	153	2.10 ¹¹
(Bilbao, Millera <i>et al.</i> 1989)	Pin-cellulose	1	TGA isotherme, 260-290°C	113	3,00.10 ⁹
	lignine	1	TGA dynamique, >290°C, 1.5°C/min	112	6,30.10 ⁵
(Varhegyi, Antal <i>et al.</i> 1989)	Cellulose	1	TGA, 200-400°C, 10-80°C/min, Ar	234	3,98.10 ¹⁷
				205	1,26.10 ¹⁵
(Gronli, Sorensen <i>et al.</i> 1992)	Pin	1	TGA, 150-500°C,	88	5,01.10 ⁸
	Epicea	1	5°C/min	92	1,58.10 ⁶
Avat (1993)	Hêtre	0.01	TG,dynamique, 20-400°C, 5°C/min	111	7,7.10 ⁹
(Williams and Besler 1994)	Cellulose	1	TGA, 200-500°C, N ₂ 5°C/min	260	6,31.10 ¹⁹
	Cellulose	1	80°C/min, N ₂	188	1,58.10 ¹³
	Hémicellulose	1	5°C/min	259	2.10 ²²
	Hémicellulose	1	80°C/min, N ₂	125	1,58.10 ⁹
	Lignine	1	5°C/min	124	2,51.10 ⁷
	Cellulose	1	TGA, 214-324°C,	106	6,3.10 ⁶
(Bilbao, Mastrala <i>et al.</i> 1997)		1	12°C/min	297	2,3.10 ²⁴
(Orfão and Figueiredo 2001)	Cellulose	1	TG,dynamique	89 / 80.4	6,6.10 ⁵
	Hémicellulose	1	177-427°C, 5°C/min, N ₂	198 / 199	1,1.10 ⁵
	Lignine	1		18.1	5,3.10 ¹⁴

Les énergies d'activation varient de 90 à 297 kJ/mol pour la cellulose, de 125 à 260 kJ/mol pour les hémicelluloses et de 18 à 124 kJ/mol pour la lignine. Bien que le comportement thermique de la biomasse dépend en partie de sa composition chimique, les différences significatives observées sont unanimement attribuées aux conditions expérimentales (taille de l'échantillon, vitesse de chauffe, qualité de l'atmosphère, prise de température inappropriée), à la présence d'éléments minéraux et aux différentes méthodes de résolutions numériques utilisées (Antal and Varhegyi 1995). Afin d'expliquer cette dispersion, certains auteurs ont avancé le concept d'«effet de compensation cinétique» (Zsako 1976; Chornet and Roy 1980; Brown 1982; Zsako

1996). Pour la moindre variation des conditions expérimentales entraînant une variation de l'énergie d'activation E , ce concept induit un changement compensateur du facteur pré-exponentiel A . Les valeurs des couples (E, A) peuvent alors être reliés par l'équation :

$$\ln(A) = mE + \ln(k_0) \quad \text{Eq.II. 7}$$

$m = 1/(RT_i)$ est la pente de la droite liée à la température T_i pour laquelle l'ensemble des réactions présentera la même vitesse de réaction k_0 (ordonnée à l'origine égale à $\ln(k_0)$). Nous avons représenté dans la Fig.II. 11, les valeurs de E et $\ln(A)$ du tableau II.4. On obtient une « famille » de réaction qui présente à une température de 321 °C (594 K) la même vitesse de réaction k_0 égale à $2,13 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

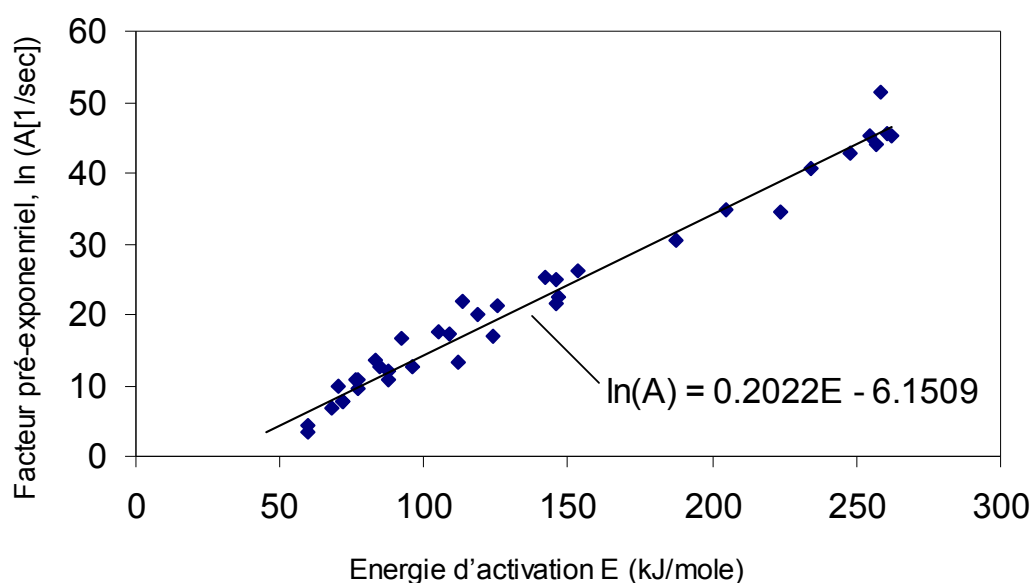


Fig.II. 11 : Comportement de l'effet compensatoire calculé à partir des données du tableau II.4

II.2.3 - Cinétique de la dégradation thermique du bois

Le thermogramme du bois montre généralement trois pics, ce qui a orienté les premières études vers un mécanisme de la pyrolyse du bois basé sur la superposition des mécanismes réactionnels de chacun de ses composés (Akita 1956; Stamm 1956; Arseneau 1961; Tang 1967; Shafizadeh and McGinnis 1971) :

De 180°C à 250°C : la thermicité des réactions est difficile à déterminer. Le thermogramme présente une forte dérive thermique, avec une légère tendance à l'exothermicité. Les dégradations des hémicelluloses et de la lignine débutent.

A partir de 250°C : la transformation devient fortement exothermique et le bois évolue vers le charbon de bois, avec dégagement de CO₂ et de pyroligneux. Les différents pics exothermiques sont grossièrement attribuables aux dégradations successives des composants du bois.

Cette hypothèse a été reprise et confirmée plus récemment par d'autres auteurs (Di Blasi 1994(a); Raveendran, Ganesh *et al.* 1996; Miller and Bellan 1997; Orfão, Antunes *et al.* 1999; Helsen and Van den Bulck 2000; Sørum, Grønli *et al.* 2001). Ils modéliseront la décomposition thermique du bois par plusieurs réactions indépendantes représentant la cellulose, les hémicelluloses et la lignine. Pour une description détaillée des schémas auxquels les paramètres du (Tab.II. 5) sont rattachés, nous invitons le lecteur à consulter les références bibliographiques concernées.

Tab.II. 5 : Paramètres cinétiques de la dégradation du bois selon un schéma multi-réactionnel

Référence	Matériau	E (kJ/mol)	Log (A)(log s ⁻¹)	C (%)
(Gronli 1996)	Bouleau (4 réactions)	159.2	12.86	11.5
		118.2	8.10	31.4
		287.26	21.88	34
		49.9	1.05	9.5
	Epicéa (3 réactions)	106.9	6.98	34.2
		276.5	20.86	26.2
		44.2	0.56	15.9
(Orfão, Antunes <i>et al.</i> 1999)	Pin (3 réactions)	88.4	5.72	31.8
		201	15.05	41.1
		18.1	-1.80	27.1
	Eucalyptus (3 réactions)	79.4	4.94	38.1
		201	15.05	43.3
		20.2	-1.61	18.6
(Helsen and Van den Bulck 2000)	Pin (3 réactions)	116.5	7.9	31.7
		285.7	21.3	35.1
		44.1	0.75	14.4
(Sørum, Grønli <i>et al.</i> 2001)	Epicéa (3 réactions)	109.8	7.35	33.9
		255.2	18.85	34.2
		41.3	0.62	16.9

Parallèlement à l'élaboration de ces modèles, plusieurs auteurs se sont intéressés à d'autres facteurs extérieurs pouvant influencer les mécanismes de dégradation thermique du bois. La présence de sels ou autres métaux a été largement étudiée (Roberts 1970; Beaumont and Schwob 1984; Pan and Richards 1989; Varhegyi, Antal *et al.* 1989). Les résultats montrent que l'addition d'un simple sel inorganique entraîne des changements significatifs dans les mécanismes de la pyrolyse. Les interactions entre les composés inorganiques et le bois restent encore peu expliquées (Antal and Varhegyi 1995). La cinétique de la pyrolyse à basse température du pin traité par des CCA montre que la décomposition des hémicelluloses est catalysée par les métaux. La cellulose commencerait à se dégrader une fois les sels volatilisés et pourrait éventuellement être catalysée par les métaux. Quand aux lignines, elles se décomposent à haute température avec les produits intermédiaires de la cellulose et des hémicelluloses (Helsen and Van den Bulck 2000). Le schéma de superposition des composés primaires de la biomasse peut être perturbé par un ajout significatif de sels minéraux (Miller and Bellan 1997). Toutes ces théories renforcent l'idée d'une forte dépendance entre la composition chimique du bois et son comportement lors de la pyrolyse.

II.2.4 - Cinétique de la dégradation thermique de la cellulose

La cellulose étant le principal composé de la plupart des matériaux ligno-cellulosique, il n'est pas surprenant que son étude revêt un intérêt tout particulier attesté par le grand nombre d'articles et d'ouvrages qui lui sont consacrés (Antal, Varhegyi *et al.* 1998; Gronli, Antal *et al.* 1999). Cette molécule à la structure chimique relativement simple en fait un matériau idéal pour étudier la pyrolyse de la biomasse. Les premiers travaux rapportés sont ceux de Stamm (Stamm 1956) et Tang (Tang and Neill 1964). Ces auteurs suggèrent une phase initiale entre 240 et 310°C contrôlée par une pseudo-réaction d'ordre 0 avec des énergies d'activation de 137 à 146 kJ/mol suivie d'une réaction d'ordre 1 entre 310 et 360°C avec des énergies d'activation variant de 221 à 230 kJ/mol. Dans les mêmes conditions expérimentales, Lipska et Parker (Lipska and Parker 1965) observent entre 250 et 300°C une phase initiale très courte suivie d'une phase plus longue et linéaire durant laquelle la vitesse de dégradation de la cellulose reste constante. La première étape d'ordre 0.5 est caractérisée par une énergie d'activation de 48 kJ/mole, alors que la conversion des composés intermédiaires (deuxième phase) suit une cinétique d'ordre 1 avec une énergie d'activation de 42 kJ/mole. Lorsque certains facteurs de

corrections sont ajoutés dans leur méthode de calcul, ces résultats sont similaires à ceux de Tang et au schéma général proposé par Shafizadeh (Shafizadeh 1968).

Pour prendre en compte toute la complexité du phénomène, certains auteurs ont considéré des chemins multi-réactionnels. Historiquement, le premier mécanisme proposé est celui de Broido et Weinstein (Broido and Weinstein 1971). Une première étape légèrement endothermique entre 200 et 280°C aboutit à la formation d'anhydrocellulose (déshydratation intermoléculaire), molécule qui sera dégradée au-delà de 280°C (réaction exothermique) en charbon et volatils. Parallèlement se produit, de façon compétitive, une réaction de dépolymérisation, endothermique, produisant les goudrons (Fig.II. 12). Sur ce même mécanisme seront proposées de nouvelles constantes cinétiques (Agrawal 1988a) reprises lors d'une étude comparative sur les mécanismes primaires de la pyrolyse de la biomasse (Di Blasi 1998).

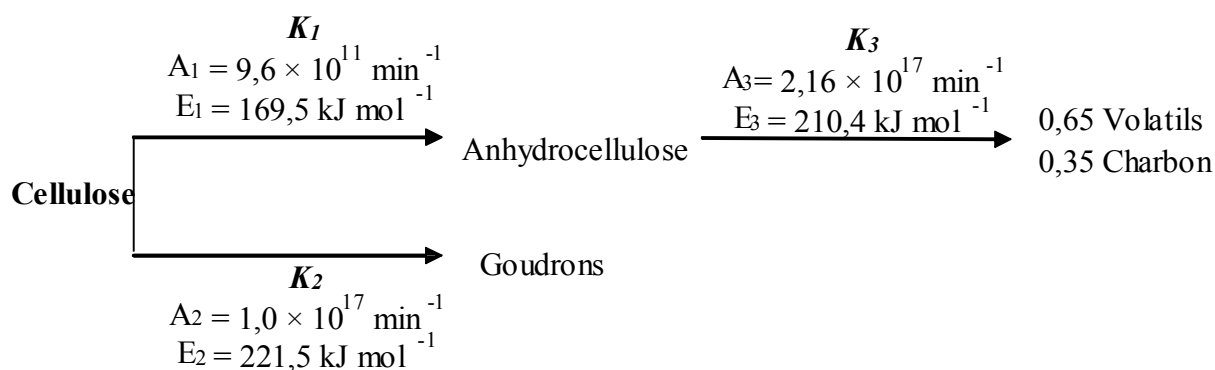


Fig.II. 12 : Mécanisme de dégradation de la cellulose selon Broido et Weinstein (1971)

Shafisadeh et *al.* (Shafizadeh and Bradbury 1979) confirmeront les fondements décrits dans le modèle de Broido et proposeront un mécanisme légèrement modifié (**Fig.II. 13**). La période d'initiation, caractérisée à basse température par une accélération de la perte de masse, se traduit par la présence d'une réaction initiale aboutissant à la formation d'une cellulose active. La vitesse de formation de cette cellulose est supposée proportionnelle à $1/t_i$ avec t_i égal au temps nécessaire pour atteindre la vitesse maximale de perte de masse de la cellulose. Cette cellulose active présenterait un degré de polymérisation environ 10 fois plus faible que la cellulose initiale. Différentes études menées sur ce glucide montrent effectivement qu'à partir de 200°C, des modifications intrinsèques peuvent intervenir, mais comme le souligne Di Blasi (1998), les appareils utilisés dans l'étude cinétique de la pyrolyse de la cellulose ne peuvent donner aucune information sur les changements moléculaires.

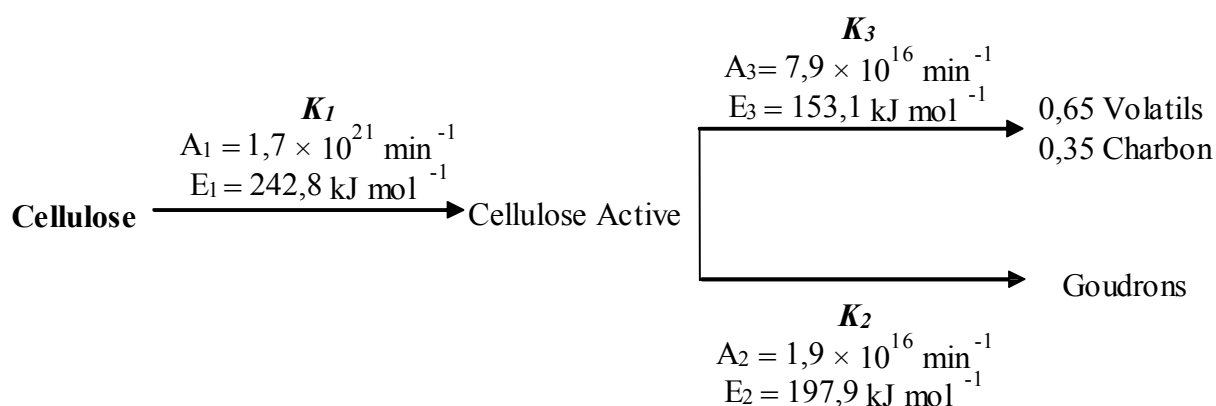


Fig.II. 13 : Modèle réactionnel proposé par Shafizadeh et al (1979)

Ces observations aboutiront progressivement à l'élimination des étapes intermédiaires (formation de l'anhydrocellulose ou de la cellulose active) pour donner le mécanisme de la **Fig.II. 14** souvent proposé comme interprétation la plus sérieuse de la pyrolyse de la cellulose (Arseneau 1971; Bradbury, Sakai et al. 1979). Entre 250 et 360°C, les paramètres cinétiques relevés dans la littérature sont légèrement différents avec des valeurs de A_1 , A_2 et E_1 , E_2 respectivement égales à $4 \times 10^{17} \text{ min}^{-1}$, $1,6 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$ et $217,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, 179 kJ mol^{-1} (Agrawal 1988b).

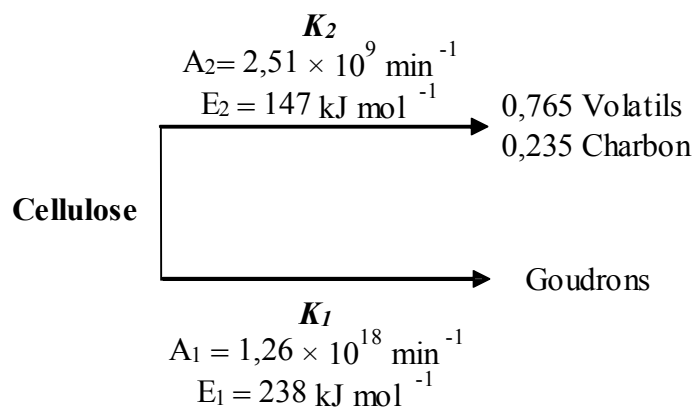


Fig.II. 14 : Modèle réactionnel de Broido-Shafizadeh modifié par Varhegyi et al (1994). Les paramètres cinétiques sont déterminés par ATG avec $T > 430^\circ\text{C}$ (703 K) et $V = 40^\circ\text{C min}^{-1}$

D'autres auteurs ont formulé des schémas similaires de dégradation de la cellulose impliquant des réactions compétitives et consécutives. Alves et Figueiredo (Alves and Figueirido 1989) représentent la décomposition de la cellulose par trois réactions consécutives du premier ordre (Fig.II. 15). La première réaction conduirait à la production de matières volatiles alors que la seconde serait caractérisée par un réarrangement ou une activation du solide. La troisième

II.2.5 - Cinétique de la dégradation thermique des hémicelluloses

Dans la plage de température qui nous intéresse, nous savons que c'est surtout la décomposition des hémicelluloses qui prédomine. Comparativement à la cellulose peu d'études ont porté sur la pyrolyse de ce composé. La dégradation des hémicelluloses se situe généralement entre 200 et 300°C (Varhegyi, Antal *et al.* 1989) voire à des température plus basses (Ramiah 1970). A haute température, la pyrolyse du xylane produit essentiellement des volatils, les rendements en solide (charbon) variant de 20 à 10% en fonction de la vitesse de chauffage (Shafizadeh and McGinnis 1971; Williams and Besler 1993). L'étude par analyse dilatométrique indique une altération de sa structure chimique à partir de 180 °C. La vitesse de perte de masse passe par un maximum dans la zone de température 250 - 280°C, avec production de la majorité des composés volatils (Zerioush and Belkbir 2000). L'étude de ce carbohydrate est généralement réalisée à partir du xylane comme standard (Sefain, El-Kalyoubi *et al.* 1985).

Comme pour les autres constituants de la biomasse, le schéma mono-réactionnel d'ordre 1 est largement employé (Bilbao, Millera *et al.* 1989) (**Tab.II. 6**). Cozzani (Cozzani, Lucchesi *et al.* 1997) a calculé les constantes cinétiques pour différentes hémicelluloses isolées à partir d'une céréale et d'un feuillu. Il obtient respectivement pour l'énergie d'activation (E) et le facteur pré-exponentiel (A) 123,9 (kJ/mol), $1,95.10^9$ (s⁻¹) et 61,5 (kJ/mol), $3,25.10^3$ (s⁻¹). Ces résultats significativement différents montrent la difficulté de représenter l'ensemble des hémicelluloses par un seul substitut. Les variations résulteraient de différences dans la composition chimique et en particulier la configuration des groupes latéraux.

Plus récemment, Di Blasi (Di Blasi and Lanzetta 1997 et Orfão [Orfão, 1999 #5; Orfão, Antunes *et al.* 1999) ont démontré que la décomposition thermique du xylane ne pouvait être modélisée par une simple réaction. Ils proposent un schéma réactionnel en deux étapes représenté par quatre réactions indépendantes (**Fig.II. 16**) :

- une première réaction (< 300°C) rapide aboutissant à la formation de matières volatiles et d'un solide intermédiaire de manière compétitive,
- une deuxième réaction plus lente se produisant à des températures supérieures à 300°C et donnant du charbon et du gaz à partir du produit intermédiaire.

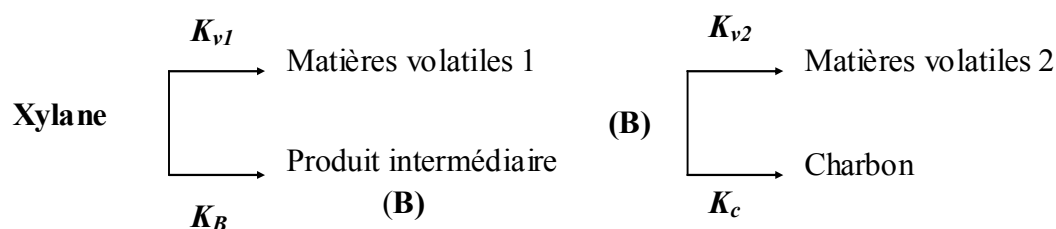


Fig.II. 16 : Schéma réactionnel de la dégradation du xylane proposé par Di Blasi *et al* (1997)

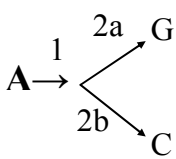
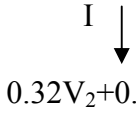
Comparativement aux autres modèles basés sur un ratio constant entre la quantité de solide formé (charbon) et les rendements en gaz, celui-ci présente une totale indépendance entre les différents produits formés. Les rendements en charbon varient avec la température de réaction de 68 à 10%, la plupart des volatiles étant produit au cours de la première réaction. Pour la suite de notre étude, ce schéma sera intégré dans notre modèle de transport (chap IV).

D'autres modèles basés sur la description des hémicelluloses suivant deux étapes consécutives ont été proposés. Koufopanos (Koufopanos, Mashio *et al.* 1989) modélisera la pyrolyse du xylane par une première étape d'ordre zéro (sorte de dépolymérisation initiale) suivie par deux réactions compétitives d'ordre 1,5 produisant les volatils et les résidus carbonés. Ces deux réactions ne seraient pas vraiment compétitives car les énergies d'activation sont très proches. Plusieurs auteurs (Soltes and Elder 1981) (Ward and Braslaw 1986) (Sefain, El-Kalyoubi *et al.* 1985) ont montré que les hémicelluloses ne réagissaient pas toutes de la même façon et qu'un mécanisme en trois réactions pouvait être envisagé **Tab.II. 6**.

Tab.II. 6 : Paramètres cinétiques de dégradation des hémicelluloses selon un schéma mono-réactionnel

Auteurs	°C min ⁻¹	°C	Hémicellulose	Paramètres cinétiques
(Stamm 1956)	Isotherme	110-220	Isolée à partir de fines (Douglas)	E = 111.8 kJ/mol A = $1.3 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$
(Ramiah 1970)	Isotherme	215-250	xylane + potassium	E = 125.6 kJ/mol A = $7.92 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
(Bilbao, Millera <i>et al.</i> 1989)	1.5	200 – 400	xylane commerciale	E = 42.7 kJ/mol A = $3.54 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
	20			E = 72.0 kJ/mol A = $7.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
	80			E = 86.2 kJ/mol A = $2.8 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$
(Williams and Besler 1994)	5	<450	xylane commerciale	E = 258.7 kJ/mol A = $6.7 \cdot 10^{25} \text{ s}^{-1}$
	20			E = 257.1 kJ/mol A = $9.6 \cdot 10^{25} \text{ s}^{-1}$
	40			E = 193.8 kJ/mol A = $1.06 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$
	80			E = 124.7 kJ/mol A = $5.08 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
(Cozzani, Lucchesi <i>et al.</i> 1997)	10	100-500	xylane commerciale (a)	E = 123.9 kJ/mol A = $7.0 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$
			xylane commerciale (b)	E = 61.5 kJ/mol A = $1.17 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
			Isolée à partir du pin	E = 72.9 kJ/mol A = $5.88 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$
			Isolée à partir du peuplier	E = 80.8 kJ/mol A = $3.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$
			Isolée à partir du pin	E = 103.4 kJ/mol A = $4 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$

Tab.II. 7 : Paramètres cinétiques de dégradation des hémicelluloses selon un schéma multi-réactionnel

Auteurs	Vitesse de chauffe en °C min ⁻¹	Température En °C	Schéma réactionnel	Paramètres cinétiques
(Ramiah 1970)	4	195-225 225-265	Xylane isolée du hêtre	E = 62,8 kJ/mol E = 108,8 kJ/mol
(Sefain, El-Kalyoubi <i>et al.</i> 1985)	5	220-400	Hémicelluloses de balle de riz A → B ₁ +gaz B ₁ → ash	E = 45,2 kJ/mol A = 1,44.10 ¹ s ⁻¹ (2 ^{ème} cinétique non déterminée)
(Koufopoulos, Mashio <i>et al.</i> 1989)	5 20 80	300	A partir de sciure 	E ₁ = 72,4 kJ/mol A ₁ = 3,3.10 ⁶ s ⁻¹ E _{2a} = 174,1 kJ/mol A _{2a} = 1,1.10 ¹⁴ s ⁻¹ E _{2b} = 172 kJ/mol A _{2b} = 2,5.10 ¹³ s ⁻¹
(Varhegyi, Antal <i>et al.</i> 1989)	10 80	< 350	Conifère A \xrightarrow{I} 0.43V ₁ +0.5 	E ₁ = 193 kJ/mol A ₁ = 7,94.10 ¹⁶ s ⁻¹ E _{ii} = 95 kJ/mol A _{ii} = 5,01.10 ⁶ s ⁻¹
(Di Blasi and Lanzetta 1997)	40 70	200 – 340	Xylane commerciale (Fig.II. 16)	E _(Kb) = 66,2 kJ/mol A _(Kb) = 1,74.10 ⁴ s ⁻¹ E _(Kv1) = 91,2 kJ/mol A _(Kv1) = 3,31.10 ⁶ s ⁻¹ E _(Kc) = 56,1 kJ/mol A _(Kc) = 3,43.10 ² s ⁻¹ E _(Kv2) = 52,8 kJ/mol A _(Kv2) = 58,7 s ⁻¹
(Fischer, Hajaligol <i>et al.</i> 2002)	1 5 20 60	200 - 700	Xylane isolée du bouleau A $\xrightarrow{1}$ S + V $\xrightarrow{2}$ C	E ₁ = 168 kJ/mol A ₁ = 2,53.10 ¹⁵ s ⁻¹ E _{ii} = 104 kJ/mol A _{ii} = 2,01.10 ⁷ s ⁻¹

II.2.6 - Cinétique de la dégradation thermique des lignines

La séparation des lignines est rendue difficile par leur étroite association avec d'autres composés dans les parois cellulaires. Elles sont dans la plupart des cas dégradées ou modifiées. Ces lignines d'extraction sont souvent différentes des lignines in situ (protolignines). Les cinétiques de ce composé isolé du bois ne sont certainement pas tout à fait celles qui se déroulent dans le matériau. Les valeurs relevées dans la littérature sont déterminées à partir de lignines isolées (lignine de Klason, lignine dioxane, ...) ou à partir du bois. Dans les deux cas, le mécanisme de dégradation de la lignine est souvent décrit par une réaction unique irréversible d'ordre 1. Le **Tab.II. 8** donne quelques valeurs moyennes des paramètres cinétiques couramment utilisés lors de la modélisation de ce polymère. La diversité des résultats s'explique par les conditions opératoires, en particulier la vitesse de chauffage qui a un fort impact sur les énergies d'activation (Williams and Besler 1994)

Tab.II. 8 : Paramètres cinétiques de la décomposition de la lignine isolée à partir de différentes essences de bois

Auteurs	A(s ⁻¹)	E (kJmole ⁻¹)
(Tang 1967)	1,58 e ⁵	87,9
(Ramiah 1970)	NC	80
(Nunn, Howard <i>et al.</i> 1985)	3,38 e ⁵	82,1
(Koufopoulos, Mashio <i>et al.</i> 1989)	8,6 e ⁸	137,1
(Bilbao, Millera <i>et al.</i> 1989)	3,00.10 ⁹	113
(Williams and Besler 1994)	2,77 e ⁷	124,3
(Gronli 1996)	1,23 e ³	74,7
(Orfão and Figueiredo 2001)	5,3.10 ¹⁴	18.1
(Blazek, Buryan <i>et al.</i> 2001)	0,71	27,5

Cette dispersion emmène à nous poser la question quant au choix des paramètres retenus pour schématiser la dégradation thermique des lignines. Nous avons représenté dans la Fig.II. 17 les pertes de masse calculées à partir des données cinétiques listées dans le **Tab.II. 8**. Le programme de calcul développé à l'aide de Matlab est décrit dans le chapitre II.3. Les

conditions initiales (température, vitesse de chauffage et durée des paliers) sont décrites dans la **Fig.II. 20**. Ces résultats montrent que le choix des paramètres cinétiques doit être judicieux pour approcher la réalité expérimentale. La perte de masse observée expérimentalement pour (palier 1 heure à 250°C) une lignine isolée (lignine dioxane) est de 16%, la courbe n'ayant pas atteint son palier (Avat 1993). Si on extrapole cette donnée sur de longues durées de traitement (10 heures), ces résultats sont proches des valeurs obtenues par Williams (1994). Pour le changement d'échelle (chap IV), nous retiendrons donc le schéma mono-réactionnel et les paramètres cinétiques suivants : $E = 124,3 \text{ kJ/mole}$ et $A = 2,77 \text{ e}^7 \text{ sec}^{-1}$.

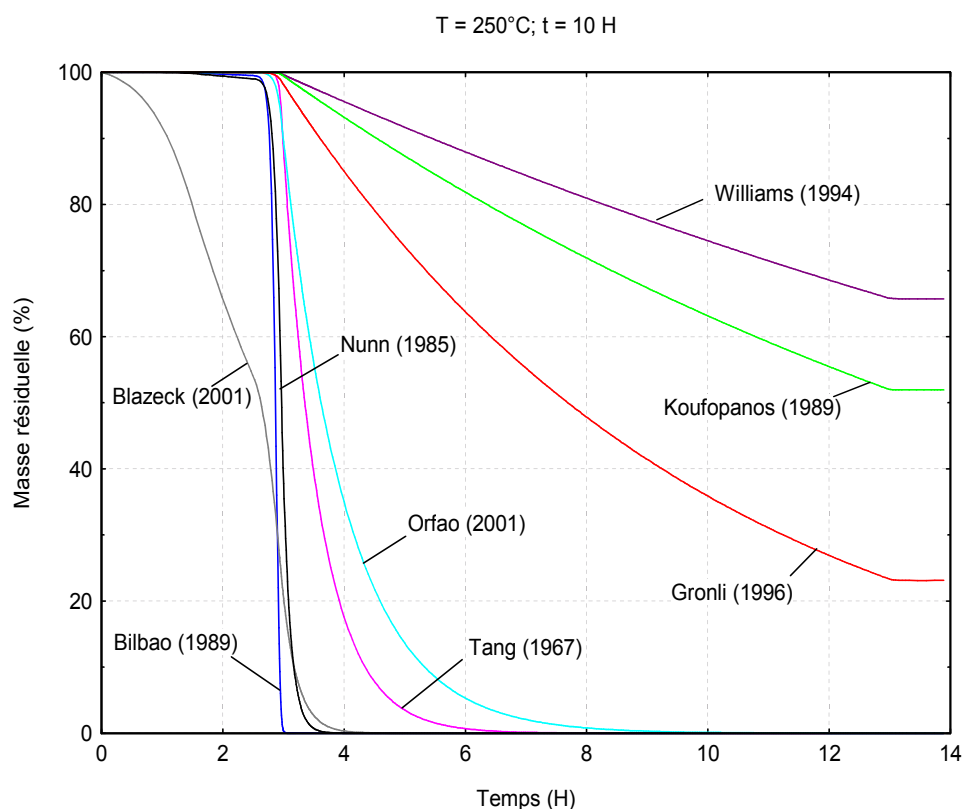


Fig.II. 17 : Courbes théoriques de la dégradation thermique de la lignine à 250°C selon un schéma mono réactionnel

II.2.7 - Enthalpies des réactions de pyrolyse

Paramètre indispensable dans la modélisation de la pyrolyse du bois, la chaleur de réaction a souvent été rapportée comme endothermique, exothermique ou la combinaison des deux. Ce manque de précision est souvent attribué aux conditions expérimentales (taille de l'échantillon, nature de l'atmosphère, présence d'impuretés, etc.). La décomposition thermique de la

cellulose pure montre globalement une chaleur de pyrolyse endothermique jusqu'à 325°C, les réactions primaires de pyrolyse donnant des valeurs comprises entre 240 et 387 kJ/kg. Au-delà, la production d'énergie serait due à la décomposition secondaire des matières volatiles. La plupart des études attribuent l'exothermicité de la cellulose à la présence de réactions secondaires (Akita and Kase 1967; Mok and Antal 1983a; Rath, Wolfinger *et al.* 2003). Des analyses par DSC ont montré qu'un balayage réduit des gaz de pyrolyse aboutit à une chaleur de réaction exothermique. Bradbury *et al.* (Bradbury, Sakai *et al.* 1979) observeront les mêmes phénomènes et confirmeront les résultats d'Arseneau (Arseneau 1961) qui, en étudiant la pyrolyse d'échantillons de cellulose de différentes épaisseurs, a montré que la réaction devenait exothermique au-delà de 350°C sur les fortes épaisseurs, les gaz de réaction restant piégés plus longtemps dans la matrice solide. D'autres auteurs proposent une endothermicité globale de la pyrolyse de la cellulose avec une chaleur unique de réaction égale à 450 kJ/kg (Fisher, Hajaligol *et al.* 2002).

Une variété de méthodes de mesure (DTA, DSC, ...) et de compilations est disponible dans la littérature et sert souvent de référence aux publications les plus récentes. Shimizu *et al.* (Shimizu, Teratani *et al.* 1968) étudient par DTA la dégradation du xylane (hémicellulose) extraite à partir du bois de hêtre. Les principales réactions de pyrolyse ont lieu entre 200 et 300°C. Sous air, deux réactions exothermiques prennent place à 215 et 271°C et une réaction endothermique à 234°C (**Fig.II. 18**). Sous azote, le premier pic à 215°C disparaît. Les auteurs concluent par un décalage des réactions, essentiellement oxydation, vers des températures plus élevées. Le pic fortement endothermique observé à 249°C serait dû à une forte absorption de chaleur par les produits volatils générés lors de la pyrolyse. Beall (Beall 1971) obtient des valeurs de - 43 et 38 kJ/kg respectivement pour le glucomannane (hémicellulose des résineux) et le xylane (hémicellulose des feuillus). Les valeurs pour la lignine sont exothermiques et s'échelonnent de - 183 à - 430 kJ/kg selon la méthode extractive utilisée. Alves et Figueirido (Alves and Figueirido 1989) utiliseront dans leur modèle des valeurs de -233 kJ/kg pour les hémicelluloses et les lignines et 322 kJ/kg pour la cellulose.

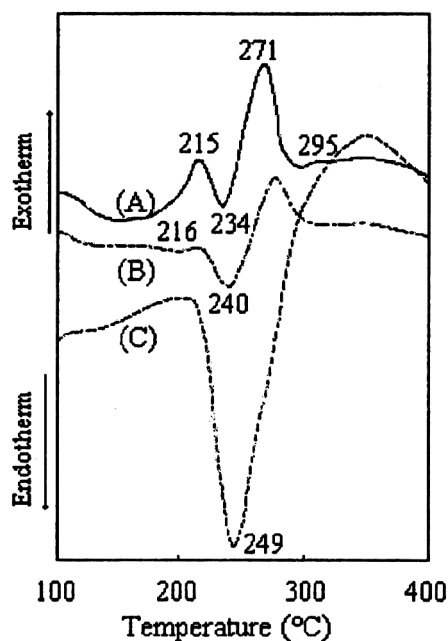


Fig.II. 18 : Analyse par DTA de la dégradation thermique du xylane (hémicellulose) sous atmosphère oxydante (A), inerte (B), sous vide (C) (Shimizu, 1968)

La détermination de la chaleur de pyrolyse a le plus souvent été réalisée à partir du bois ou de la cellulose isolée, les mêmes données étant peu disponibles pour les hémicelluloses et les lignines. Le **Tab.II. 9** rend compte quelques chaleurs de réaction calculées et utilisées comme référence dans la modélisation de la pyrolyse du bois.

Tab.II. 9 : Valeurs des enthalpies de pyrolyse mesurées sur le bois et ses composés.

Référence	Matériau	Chaleur de réaction (kJ/kg)
(Klason 1914)	Bois	190
(Bamford, Crank <i>et al.</i> 1946)	Résineux (<530°C)	-360
(Akita 1956)	Sphère de bois (336°C)	-136
(Thomas and Bowes 1961)	Panneaux de fibre de bois (175°C)	-340
(Roberts and Clough 1963)	Sphère bois (275-435°C)	-120 à -290
(Tang and Neill 1964)	Bois (200-390°C)	322
	(390-500°C)	-129
	Cellulose (240-450°C)	-368

	Lignine	(190-345°C)	79
(Tinney 1965)	Bois	(<350 °C)	-84 à -125
		(>350 °C)	-836 à -2300
(Beall 1971)	Feuillus	(400-700°C)	
	Cellulose extraite		76
	Cellulose non extraite		120
	L+H extraites		-330
	L+H non extraites		-363
	Résineux	(400-700°C)	
	Cellulose extraite		64
	Cellulose non extraite		61
	L+H extraites		-510
	L+H non extraites		-455
(Roberts 1971)	Bois	(<320°C)	- 1600
		(>320°C)	-160 à -240
(Havens, Hashemi <i>et al.</i> 1972)	Pin	(500-1100)	196
	Hêtre		-109
(Kung and Kalelkar 1973)	Bois		202
(Lee, Chaiken <i>et al.</i> 1976)	Bois		418
(Koufopoulos, Papayannakos <i>et al.</i> 1991)	Bois		235
(Rath, Wolfinger <i>et al.</i> 2003)	Bois	(373-773 K) à 10 K min ⁻¹	241 Hs -29

(-) =exothermique

II.2.8 - Synthèse

Basée sur l'étude séparée des contributions des différents constituants, la cinétique globale de la pyrolyse du bois peut être déduite sur les domaines de températures suivants (Bilbao, Millera *et al.* 1989):

T < 230°C : la décomposition des hémicelluloses prédomine. On approche la vitesse de réaction de la décomposition du bois par celle des hémicelluloses.

$230^{\circ}\text{C} < T < 290^{\circ}\text{C}$: les hémicelluloses et la cellulose se décomposent simultanément. Pour des faibles valeurs de conversion, c'est la décomposition des hémicelluloses qui prédomine. Aux hautes conversions, celle de la cellulose prend le contrôle.

$260^{\circ}\text{C} < T < 290^{\circ}\text{C}$: on observe surtout la décomposition de la cellulose. Sa vitesse de réaction est prise pour calculer la cinétique

$T > 290^{\circ}\text{C}$: lignine et cellulose se décomposent simultanément. Pour les hautes valeurs de conversion, la décomposition de la lignine domine.

Ces zones sont assez arbitraires puisqu'une augmentation de la vitesse de montée en température déplace les mécanismes de décomposition vers les hautes températures (Bonhke 1993).

Nous retiendrons :

- des énergies d'activation variant de 90 à 297 kJ/mol pour la cellulose, de 125 à 260 kJ/mol pour les hémicelluloses et de 18 à 124 kJ/mol pour les lignines,
- une dégradation globale de la cellulose modélisée par deux réactions parallèles et compétitives ; Dans certaines conditions opératoires, elle pourra être décrite par une unique réaction de dépolymérisation,
- une décomposition thermique du xylane décrite par des mécanismes multi réactionnels. Le schéma en deux étapes représenté par quatre réactions indépendantes prend en compte les réactions secondaires à l'origine des phénomènes exothermiques,
- une décomposition des lignines modélisées par une unique réaction,
- une grande dispersion des valeurs de la chaleur de pyrolyse : -2300 kJ/kg à 418 kJ/kg pour le bois, - 510 à 120 kJ/kg pour la cellulose, de - 455 à 79 kJ/kg pour les lignines et - 363 à 42 kJ/kg pour les hémicelluloses. Dans le modèle de transport, nous profiterons de ce degré de liberté pour ajuster l'enthalpie de réaction en réponse à l'expérimentation.

II.3 - ETUDE THEORIQUE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES CONSTITUANTS DU BOIS A PARTIR DU MODELE RETENU

II.3.1 - Hypothèse de modélisation pour la suite de l'étude

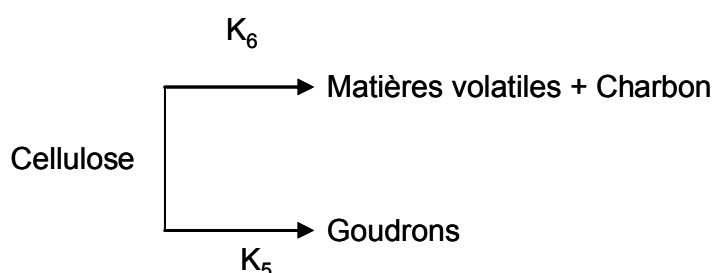
Malgré la simplification de certains schémas réactionnels, nous avons volontairement opté pour des mécanismes en cascade décrivant la décomposition thermique des différents constituants du bois. Ces modèles plus complexes offrent un potentiel plus élevé pour expliquer les

phénomènes à long terme c'est à dire au delà de 10 heures de traitement, conditions expérimentale de notre étude. Les modèles de décomposition thermique des différents constituants du bois sont rappelés ci-après et les constantes cinétiques résumées dans le **Tab.II. 10**.

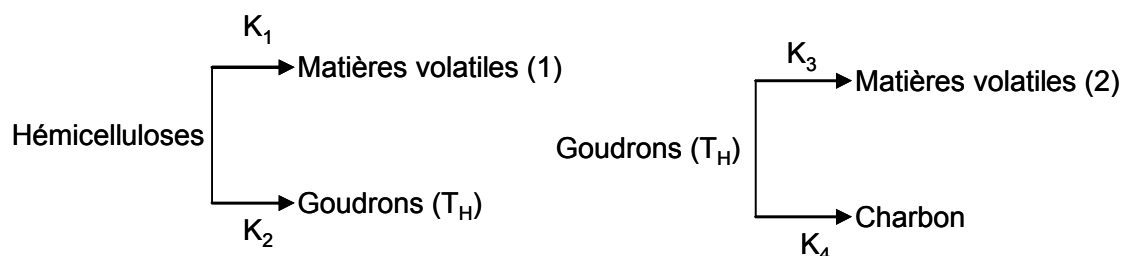
- Lignine : Schéma mono-réactionnel (Williams and Besler 1994)



- Cellulose : Schéma à deux réactions parallèles et compétitives (Varhegyi, Jakab *et al.* 1994)



- Hémicelluloses (xylanes) : Schéma à quatre réactions indépendantes (Di Blasi and Lanzetta 1997)



Tab.II. 10 : Constantes cinétiques relevées dans la littérature et retenues pour cette étude.

Réactions	A (s ⁻¹)	E (kJ/mole)	ΔH _r (kJ/kg)
K ₁	3,31 10 ⁶	91,39	38
K ₂	1,74 10 ⁴	66,12	38
K ₃	58.7	52,55	-42
K ₄	3,43 10 ²	56,30	-42
K ₅	2,51 10 ⁹	179	150
K ₆	6,66 10 ¹⁵	217,5	150
K ₇	2,77 10 ⁷	124,3	-233

II.3.2 - Détermination des paramètres du traitement thermique : température et temps de séjour

De récentes études en analyse mécanique dynamique (DMA) ont confirmé l'importance du couplage du temps de traitement et de la température de traitement sur les propriétés physiques du bois traités (stabilisation dimensionnelle, perte de résistance et perte de résilience), résultats en accord avec la littérature (Bonhke 1993; Dirol and Guyonnet 1993; Tjeerdsma, Boonstra *et al.* 1998; Kotilainen, Alen *et al.* 1999; Labat, Castera *et al.* 2000; Santos Antonio 2000; Zaman, Alen *et al.* 2000). L'analyse thermogravimétrique de microparticule de hêtre sous atmosphère inerte (**Fig.II. 19**) a montré que la perte de masse peut atteindre 45 % à 265°C (ce qui est plus que le taux d'hémicellulose du bois) et que la cinétique de dégradation n'a pas atteint son palier, même après 5 heures d'essai. Des mesures calorimétriques à 250 °C sur du hêtre ont confirmé ces résultats avec des pertes de masse observées au delà de 55 heures de traitement. Ces observations montrent que la durée du traitement est un paramètre important et que les réactions chimiques continuent sur de très longues durées.

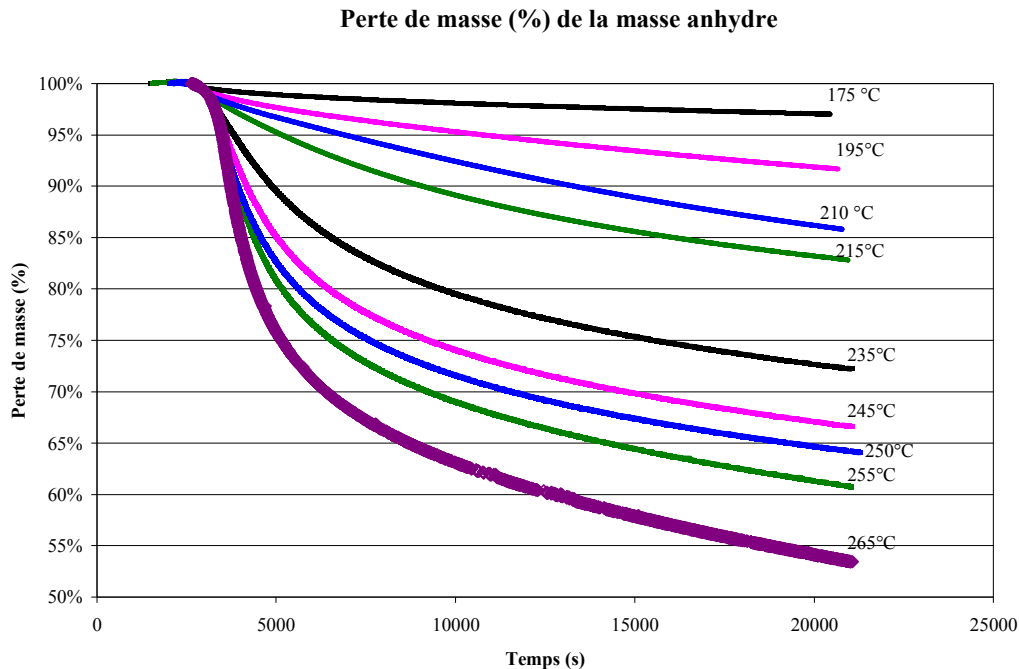


Fig.II. 19 : Ensemble des résultats obtenus par thermobalance sur du hêtre en atmosphère neutre (Rapport Ademe,2004)

Partant de ce constat, notre étude théorique s'appuiera sur le schéma de programmation de la **Fig.II. 20**. Nous avons retenu deux températures de traitement, 210 et 250 °C pour lesquelles les propriétés conférées au bois sont très différentes. Chaque essai sera précédé d'une étape de séchage à 110°C durant 60 minutes. La durée du deuxième palier sera portée à 10 heures. Les vitesses de montée en température sont légèrement différentes avec $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ respectivement pour l'étape de séchage et le traitement thermique.

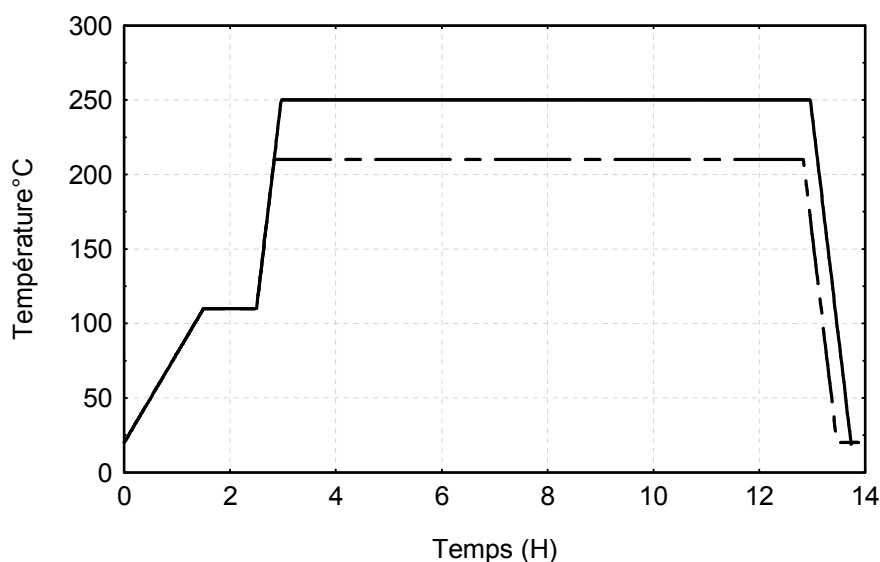


Fig.II. 20 : Programmation haute et basse appliquée aux différents modèles réactionnels

II.3.3 - Interprétation des modèles cinétiques

Afin de fixer les ordres de grandeurs, nous proposons une étude où les vitesses de chacune des réactions mises en jeu dans chacun des schémas sont comparées dans une représentation d'Arrhénius (Fig.II. 21). Chaque courbe a été tracée dans la plage de températures retenues par leurs auteurs pour calculer les constantes cinétiques E (kcal mol^{-1}) et A (s^{-1}).

La décomposition thermique de la cellulose, représentée par deux réactions compétitives, a été caractérisée entre 250 et 360°C. Les courbes montrent que la réaction de dépolymérisation K_1 est plus rapide que la réaction de déshydratation K_2 avec un rapport voisin de 1000. Cette observation confirme les résultats évoqués dans la littérature, c'est à dire la possibilité de représenter la dégradation de la cellulose par une unique réaction de dépolymérisation (Varhegyi, Jakab *et al.* 1994). Même en extrapolant aux basses températures, la réaction de

déshydratation reste négligeable. Il faut cependant être prudent car les pentes peuvent varier en fonction du domaine de température étudié. Toutefois, la cellulose résiduelle, c'est à dire la cellulose qui n'a pas été complètement dépolymérisée, peut intervenir dans la réaction de déshydratation K_2 . Les pentes des deux courbes montrent que K_1 est plus sensible à la température que K_2 .

Les hémicelluloses ont été caractérisées dans la plage de températures 200 – 340°C. Les courbes K_{v2} et K_c , représentant le deuxième groupe de réactions, ont la même sensibilité à la température. La réaction de transformation du produit intermédiaire B en charbon est sensiblement plus rapide que la réaction aboutissant à la production de matières volatiles et ce quel que soit le domaine d'étude. Bien que le rapport de vitesse soit de 6, ces réactions restent comparables. Ce groupe de réactions compétitives est caractérisé par des vitesses beaucoup plus lentes que le premier groupe. En accord avec la littérature (Varhegyi, Antal *et al.* 1989), la première étape très rapide produit essentiellement des gaz et des résidus solides instables. Jusqu'à 300°C, la réaction K_B caractérisant la production du solide intermédiaire B sera privilégiée. Pour des conditions de températures plus sévères, les deux vitesses de réactions K_B et K_{v1} s'égalisent puis s'inversent, la formation de volatils est alors favorisée. K_{v1} reste la réaction la plus sensible à la température. K_B étant la réaction la plus rapide, nous ne sommes pas limités par la formation du produit intermédiaire B. On peut donc penser que le deuxième groupe de réaction contrôlera la réaction globale de dégradation des hémicelluloses.

Les paramètres cinétiques de la lignine ont été calculés sur des températures relativement élevées. L'extrapolation aux basses températures n'est pas toujours évidente. Dans le cas de cette étude, le modèle de Williams montre un début des réactions chimiques à partir de 200°C, bien avant les réactions de dégradation des celluloses. Ces observations sont en accord avec la littérature.

De manière générale, la décomposition thermique du bois sera contrôlée par la réaction la plus lente, c'est à dire la réaction de dégradation de la cellulose. Au delà de 315°C, la lignine devient le facteur limitant. Ces observations montrent que dans notre plage d'étude, le traitement thermique pourra être conduit de façon à privilégier une décomposition plus ou moins rapide de la cellulose.

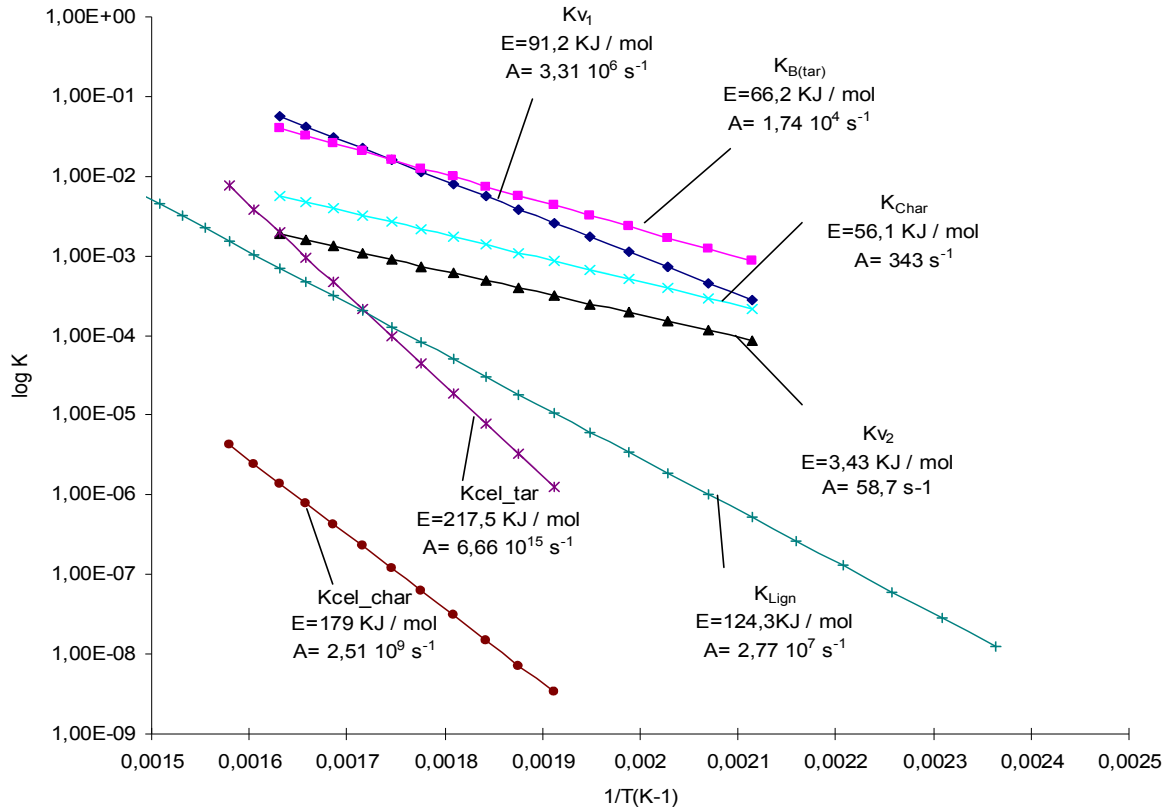


Fig.II. 21 : Evolution des courbes $\log (K) = f(1/T)$ pour chaque réaction chimique

II.3.4 - Méthode de calcul développé dans MATLAB

Pour chacun des modèles étudiés, la perte de masse du solide initial M_i en fonction de la température est donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dM_i}{dt} = -K_j M_i \quad \text{Eq.II. 8}$$

Où i , représentant le nombre d'espèces chimiques, peut prendre les valeurs de 1 à n en fonction de la complexité du modèle considéré. Le signe (-) signifie qu'il y a perte de masse. La constante de vitesse K_j est déduite de l'équation d'Arrhenius : A_j , E_j , R et T sont respectivement la fréquence ou facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation, la constante des gaz parfaits et la température.

$$K_j (T) = A_j \exp (-E_j / RT) \quad \text{Eq.II. 9}$$

Supposons le schéma réactionnel de dégradation des hémicelluloses, la stratégie traduisant les phénomènes physiques sous forme d'équations différentielles est la suivante :

Le produit A se décompose en gaz (G_1) et produit intermédiaire (B) :

$$\frac{dm_a}{dt} = -(k_1 + k_2)m_a$$

Le produit B se décompose en gaz (G_2) et résidu solide (C) :

$$\frac{dm_b}{dt} = (k_2m_a - (k_3 + k_4)m_b)$$

Nous supposons que les gaz sont représentés par une seule espèce chimique :

$$\frac{dm_g}{dt} = k_1m_a + k_3m_b$$

Le charbon, produit ultime de la pyrolyse, est issu de la dégradation du solide intermédiaire B :

$$\frac{dm_c}{dt} = K_4m_b$$

Les valeurs numériques sont listées dans le **Tab.II. 10**. Les fractions massiques sont respectivement pour la cellulose, les hémicelluloses et la lignine 0.50, 0.25 et 0.25. Ces valeurs pourront bien évidemment être modifiées en fonction de la composition chimique de l'essence de bois étudiée.

II.3.5 - Résultats et discussion

Nous avons représenté, dans les Fig.II. 22 à Fig.II. 25, les courbes théoriques de la dégradation thermique du bois et des ses principaux constituants contrôlée uniquement par les cinétiques chimiques. Pour plus de lisibilité, nous n'avons pas tracé les courbes d'évolution des espèces gazeuses qui apparaissent au cours des réactions chimiques.

Jusqu'à 250°C, les hémicelluloses se décomposent essentiellement en matières volatiles et un résidu intermédiaire (noté B dans la Fig.II. 22). En accord avec la littérature (Ramiah 1970; Shafizadeh and Bradbury 1979; Williams and Besler 1993), cette première étape est relativement rapide. Les courbes de dégradation des hémicelluloses à 210 et 250°C sont pratiquement superposables, la température ayant principalement un effet sur la quantité du produit B et la durée de la réaction de décomposition en charbon. Shafizadeh (Shafizadeh 1977) notera que les hémicelluloses se décomposent principalement entre 220 et 320°C, la formation de charbon, totalement dépendante du résidu intermédiaire, n'intervenant qu'à des

températures généralement supérieures à 250°C. Dans le cas d'un traitement à 210°C, il faudra environ 100 minutes de plus pour que la réaction $B \rightarrow \text{Char}$ soit complète. Le pourcentage final d'hémicelluloses représenté par la quantité de charbon formé est généralement fonction des conditions opératoires. Le modèle de décomposition thermique des hémicelluloses retenu pour cette étude propose, à l'instar des autres schémas, une totale indépendance entre les produits formés (matière volatiles et charbon). Comme le souligne son auteur, ce modèle pourra par la suite être couplé aux équations traduisant les phénomènes de transport.

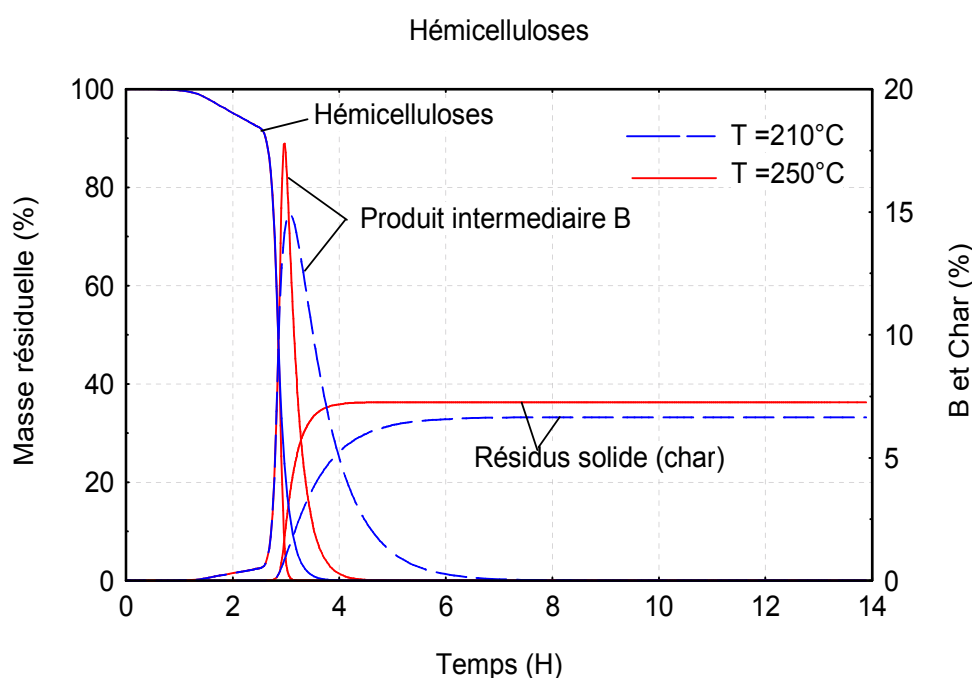


Fig.II. 22 : Courbes théoriques de la décomposition thermique des hémicelluloses, du produit intermédiaire B et du résidu solide (char) à 210 et 250°C

La **Fig.II. 23** représente les courbes de perte de masse de la cellulose. A 210 °C, la cellulose est peu dégradée. Antal et *al* (Antal, Friedman *et al.* 1980) observent qu'à ces températures, seule une dépolymérisation de ce composé intervient sans constater de réelle perte de masse. A 250°C, la formation de charbon peut atteindre 10% de la masse d'origine, 8 % étant la valeur habituellement évoquée dans la littérature (Gronli, Antal *et al.* 1999). Au vu de ces résultats, le schéma mono réactionnel de la dégradation de la cellulose pourrait être suffisant pour expliquer les phénomènes se déroulant à cette température. Nous avons néanmoins conservé les deux réactions, car le code numérique développé dans le chapitre suivant pourra être par la suite, adapté aux plus hautes températures. Blazeck et *al* (Blazeck, Buryan *et al.* 2001) ont observé des pertes de masse de la lignine variant de 8% à 45% pour des températures comprises entre

226°C et 435°C. A 250°C, la perte de masse observée dans la Fig.II. 24 avoisine les 30%. Dans notre plage de température ce chiffre paraît surestimé mais la durée de traitement, comme nous l'avons précisé par ailleurs, est un paramètre important et peut expliquer en partie ce résultat.

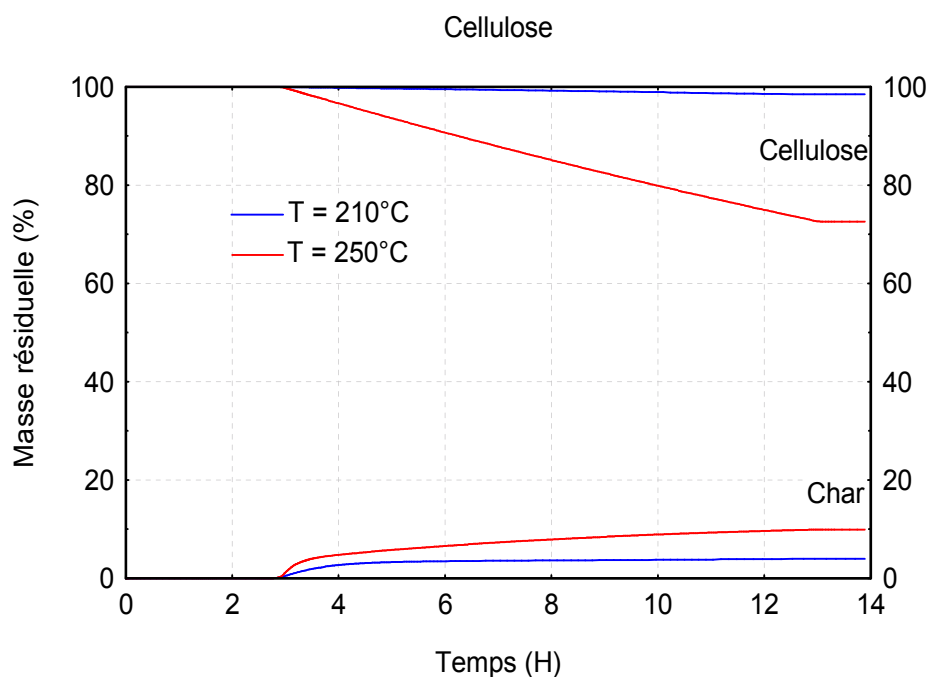


Fig.II. 23 : Courbes théoriques de la décomposition thermique de la cellulose à 210 et 250°C selon un modèle représenté par deux réactions compétitives

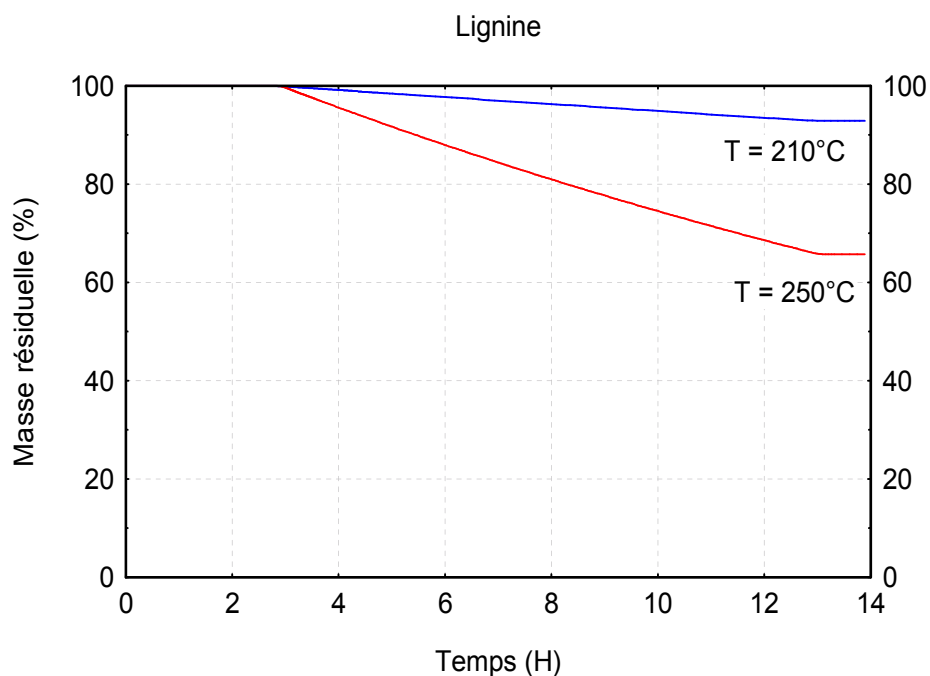


Fig.II. 24 : Courbes théoriques de la dégradation thermique des lignines à 210 et 250°C selon un schéma mono-réactionnel

La Fig.II. 25 montrent l'évolution de la perte de masse d'une microparticule de bois pendant le traitement thermique. A 210°C, la perte de masse a tendance à se stabiliser à 75% alors qu'elle atteint 60% à 250°C au bout de 10 heures de traitement. La courbe de dégradation du bois montrent que le taux de dégradation du bois et plus généralement de la biomasse est considéré comme la somme de la contribution de ses principaux constituant : cellulose, hémicelluloses et lignine. Bien que ce fondement ait été largement repris dans la littérature (Shafizadeh and McGinnis 1971; Antal 1983), il semblerait que l'extrapolation à des composés ligno-cellulosiques plus complexes soit très approximative car aucune corrélation exacte n'aurait été établie (Antal and Varhegyi 1995). Les techniques d'isolation des composés affectent leur structure ayant pour conséquence des différences dans leur comportement cinétique. Généralement l'étude thermogravimétrique du bois montre deux régions différentes. Un premier pic caractérisé par une basse température correspond principalement à la décomposition des hémicelluloses alors que les plus hautes températures touchent la cellulose et les lignines. La cellulose et les hémicelluloses sont principalement responsables de la formation des matières volatiles alors que la lignine contribue essentiellement à la production de charbon. En fin de régime isotherme à 250°C, Avat (1993) a montré que 14,4% de la perte de masse du bois proviendrait de la dégradation des holocelluloses contre 2,3 % pour les lignines. Par comparaison, pour des vitesses de chauffe égales à $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ et une température de traitement égale à 450°C, les pertes de masse respectives pour la cellulose, les hémicelluloses et la lignine sont 43%, 27% et 30%.

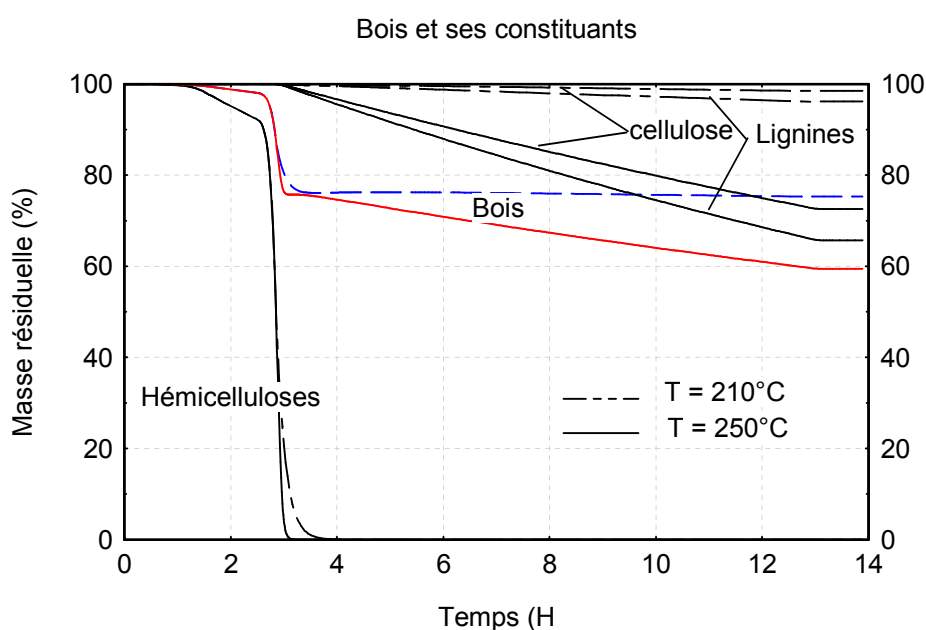


Fig.II. 25 : Courbes théoriques de la décomposition thermique du bois et de ses constituants majeurs à 210 et 250°C. Additivité des réactions

II.4 - Conclusion

La richesse et la diversité des résultats issus de la littérature rendent compte de la difficulté à expliquer les cinétiques complexes de la pyrolyse du bois et de ses composés. Plusieurs auteurs ont invoqué de façon plus ou moins détaillée la dégradation thermique du bois par un réseau de réactions parallèles, consécutives ou la combinaison des deux. De manière générale, la pyrolyse du bois sera fréquemment décrite par un modèle de réactions parallèles et indépendantes décrivant la décomposition individuelle des constituants majeurs. La pyrolyse primaire apparaîtra globalement endothermique, mais la présence d'impuretés et de réactions secondaires pourra conduire à des réactions exothermiques. La pyrolyse d'une particule de cellulose pourra être caractérisée par une réaction endothermique d'ordre 1 avec une énergie d'activation de 238kJ/mole alors que la pyrolyse des hémicelluloses suivra un schéma réactionnel en deux ou trois étapes avec des énergies d'activation très dispersées. Les lignines semblent subir des transformations physiques et des réactions de condensation à basse température (150°C) plutôt qu'une dégradation réelle qui n'intervient qu'au-delà de 400°C. Leur caractérisation suit globalement une réaction unique. Les valeurs de l'enthalpie de la réaction de pyrolyse sont très dispersées. La pyrolyse primaire est endothermique et le principal dégagement de chaleur est attribuée à des réactions secondaires exothermiques. Un procédé où la montée de température est rapide et les gaz de réactions éliminés par un flux de gaz inerte apparaîtra globalement endothermique, tandis qu'une montée lente en température et un confinement des produits de réaction dans le volume conduiront à une réaction globale exothermique (Bonhke 1993). Les variations d'enthalpies associées aux réactions chimiques et aux changements de phases dépendront des conditions physiques et thermiques locales.

CHAPITRE III

Expérimentation

III.1 - INTRODUCTION

Cette section est consacrée à la présentation concise des diverses méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. L'accent est notamment porté sur les méthodes ayant fait l'objet de développements ou d'adaptations particulières pour la caractérisation de grandeurs variables en cours du procédé. Dans le laboratoire du Cirad, seule l'échelle macroscopique de l'ordre de quelques centimètres utilisée pour identifier les flux globaux et les transformations du matériau a été privilégiée. Les principaux résultats expérimentaux sont synthétisés et présentés ci-après de manière à :

- I) caractériser les différents niveaux de couplages à l'échelle du matériau
- II) identifier les mécanismes de transfert et de transport dans le matériau bois
- III) valider une liste de mécanismes réactionnels et leurs conséquences sur le bois
- IV) proposer un outil numérique pour la simulation réaliste des phénomènes physiques en fonction des conditions opératoires.

III.2 - LE MATERIEL VEGETAL

III.2.1 - Echantillonnage

En sciences du bois, le chercheur est souvent confronté à la variabilité naturelle du matériau qui peut parfois masquer des effets significatifs et gêner fortement l'interprétation des résultats. Un bon échantillonnage est donc un préliminaire incontournable à toute étude sérieuse sur ce matériau.

Lors de cette étude, nous avons principalement retenu le hêtre et dans une moindre mesure l'eucalyptus. Nous avons sélectionné un seul arbre provenant d'une forêt de l'ENGREF. Deux billons de 1,50 m de longueur ont été prélevés. Chaque billon a été débité en planches d'environ 50 mm d'épaisseur. Elles ont ensuite été séchées à l'air durant plusieurs mois et stockées sous abri. L'humidité a été estimée sur plusieurs planches, les résultats donnent une valeur moyenne de 13%. Nous avons privilégié une orientation sur quartier. Pour les comparaisons des niveaux de températures et des durées de traitement, les échantillons sont prélevés selon une même génératrice longitudinale, ce qui limite au maximum les variations des propriétés initiales (**Fig.III. 1**). Cette condition garantit une bonne reproductibilité des mesures.

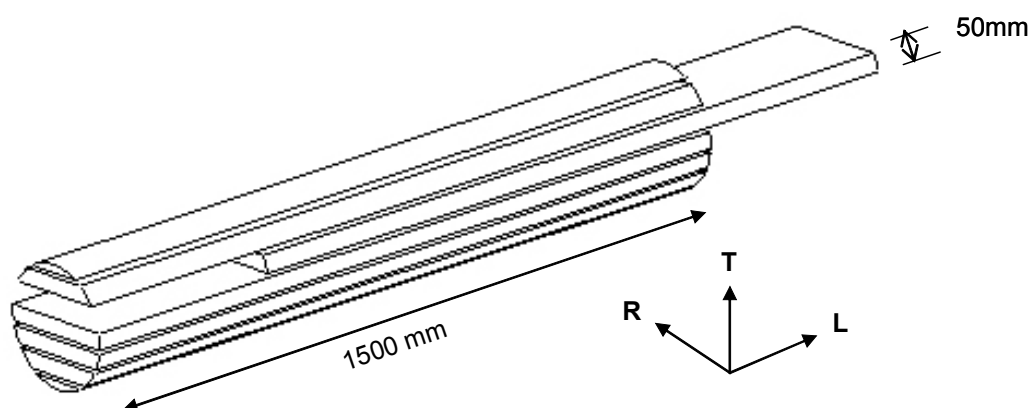


Fig.III. 1: Prélèvement d'une planche dans le quartier

III.2.2 - Dimension des éprouvettes

Le **Tab.III. 1** rapporte les différentes sections que nous serons amenés à expérimenter lors des différents essais. Afin de négliger les « effets d'extrémité » et admettre que la température ne dépend que de la coordonnée x normale à la surface, nous avons considéré $R = 3x_e$ et $T = 5x_e$.

Tab.III. 1: Dimensions des éprouvettes retenues pour l'étude expérimentale

	Longitudinale	Tangentielle	Radiale
Section 1 en mm	100	5	30
Section 2 en mm	100	10	30
Section 3 en mm	125	25	75
Section 4 en mm	250	50	150

III.3 - LE REACTEUR EXPERIMENTAL

Le réacteur comprend un four régulé en température, une balance électronique, une alimentation en azote permettant le contrôle du taux d'oxygène, des analyseurs de gaz en continu (O_2 , CO et CO_2), des cartes d'acquisition, d'amplification et de multiplexage reliées à un ordinateur pour le contrôle des conditions de mesure (Fig III.2).

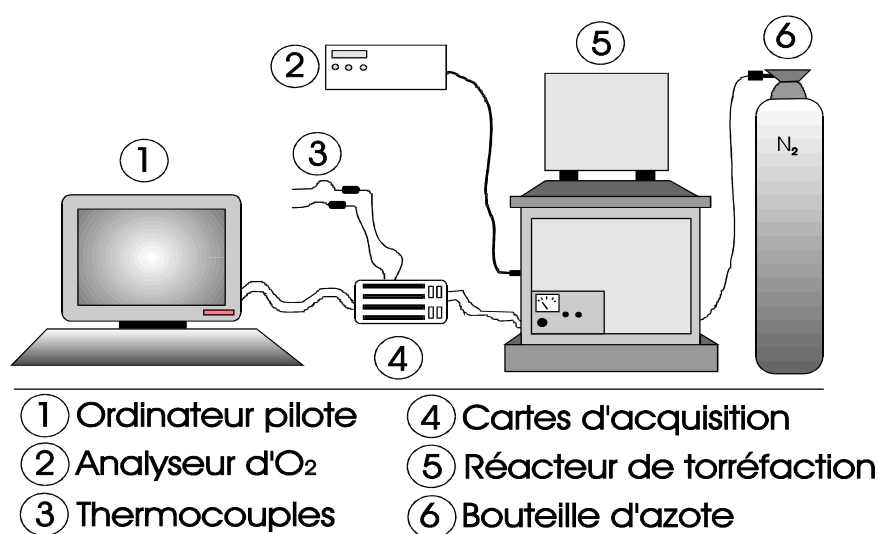


Fig.III. 2 : Schéma du dispositif expérimental pour traiter thermiquement le bois

III.3.1 - Le four de traitement

Le réacteur de torréfaction est dérivé d'un chromatographe dont seule la partie four a été conservée. Cette enceinte chauffée est un caisson en aluminium isolé d'un volume utile de 350 mm × 300 mm × 250 mm. La partie basse comprend le système de chauffage (résistances électriques), le ventilateur et les électrovannes. Le four fonctionne selon le principe de la chaleur tournante. L'échange thermique se fait par convection forcée grâce à l'action mécanique du ventilateur. Nous avons déterminé expérimentalement le coefficient d'échange de chaleur de notre système : $h = 28 \text{ W.m}^{-2} \text{ C}^{-1}$. Des plaques perforées sont ajustées juste au-dessus du ventilateur pour homogénéiser les flux d'air. La partie supérieure est composée du couvercle dans lequel a été aménagé un orifice permettant la connexion avec le système de pesée. Deux piquages réalisés sur les parois latérales du four dessinent une boucle dans laquelle sont prélevés les gaz de pyrolyse (Fig.III. 3).

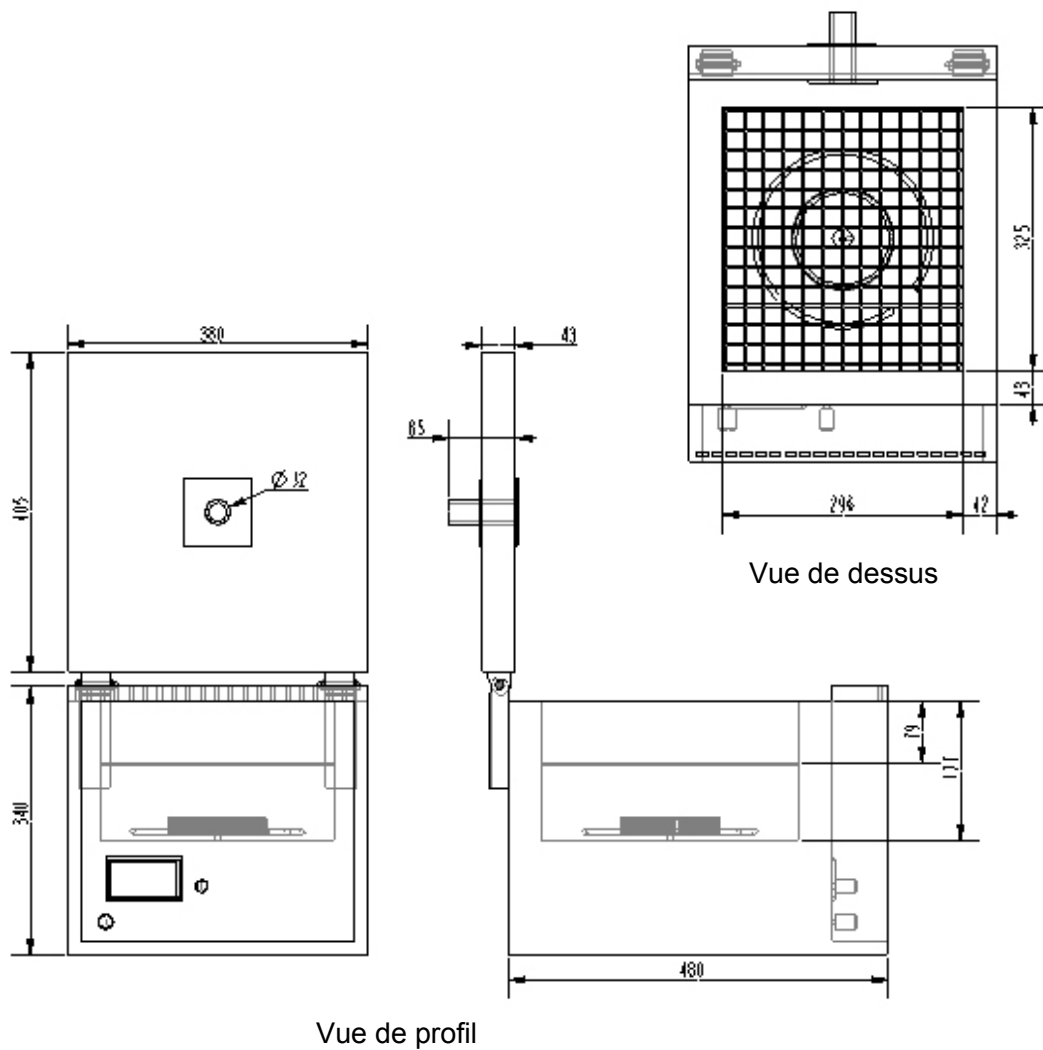


Fig.III. 3 : Géométrie et dimensions du réacteur

III.3.2 - Chaîne d'acquisition et de commande

La boucle de régulation est un système fermé dans lequel le capteur (thermocouple ou analyseur d'oxygène) fournit à un comparateur un signal représentatif de la variable mesurée. Le comparateur surveille l'écart entre la variable de consigne et la variable mesurée. Cet écart est ensuite utilisé pour déterminer l'action à exercer sur l'organe de contrôle selon la figure III.4. Pour cela, nous disposons d'une carte d'acquisition PCL 812PG (Advantech) qui pilote également une carte d'amplification et de multiplexage de canaux d'entrée (PCLD889) qui permet la connexion des thermocouples.

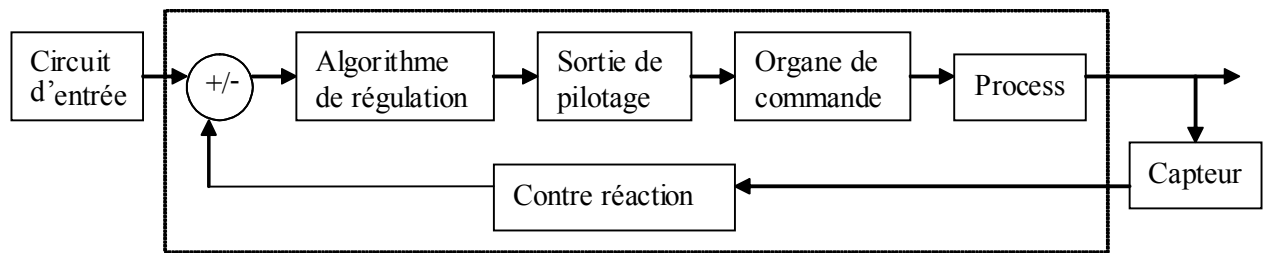


Fig.III. 4 : Schéma synoptique de la régulation

Afin d'acquérir les données, les visualiser et les interpréter en ligne, contrôler le procédé et piloter les capteurs dynamiques, nous avons utilisé un logiciel intégré VisiDAQ (Advantech.Co.Ltd.). Basé sur la méthode de programmation intuitive par icônes graphiques. Ce logiciel comprend une bibliothèque dynamique de plusieurs fonctions compilées écrites en C et des interfaces graphiques conviviales pour :

- configurer à la volée l'ensemble de la chaîne d'acquisition (multiplexage, gain statique, fréquence d'acquisition, ...);
- réguler la température moyenne des thermocouples tout en maintenant la dispersion des températures en deçà d'une limite spécifiée (généralement entre $T_{\text{consigne}} - 1^{\circ}\text{C}$ et T_{consigne}) soit à l'aide d'une commande proportionnelle dérivée ou prédictive à modèle interne de la puissance de chauffe ;
- connecter et configurer aisément tout nouveau capteur : thermocouple, sonde platine, balance, capteur de pression ;
- utiliser l'application d'acquisition sous Excel.

L'ensemble du système a permis, à partir d'outils matériels et logiciels d'une grande souplesse, de développer une application correspondant au prototype même de notre système. La compatibilité des éléments entre eux nous permet de disposer d'une configuration particulièrement simple du matériel (2 cartes et 1 logiciel) et d'une grande souplesse d'utilisation. Nous avons maintenant la possibilité de programmer des rampes de température (le refroidissement n'est pas contrôlé) et des paliers isothermes (**Fig.III. 5**) ou alternés. Nous aborderons de façon prospective le chauffage alternatif comme un moyen d'améliorer l'homogénéité du traitement sur les pièces de bois de fortes épaisseurs.

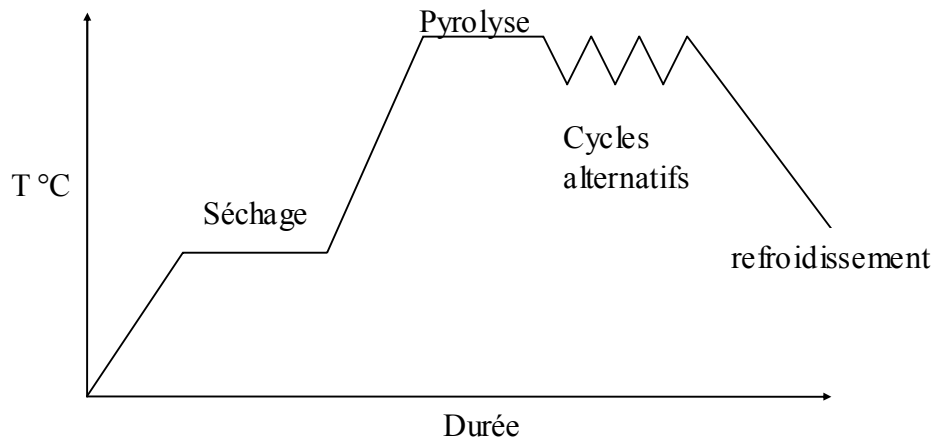


Fig.III. 5 : Diagramme général appliqué lors du traitement des échantillons

La **Fig.III. 6** donne les valeurs de la température de consigne et des températures enregistrées dans le four à partir de trois configurations différentes. La superposition des courbes de températures mesurées avec les températures de consignes respectives confirme l'excellente fiabilité du système de régulation.

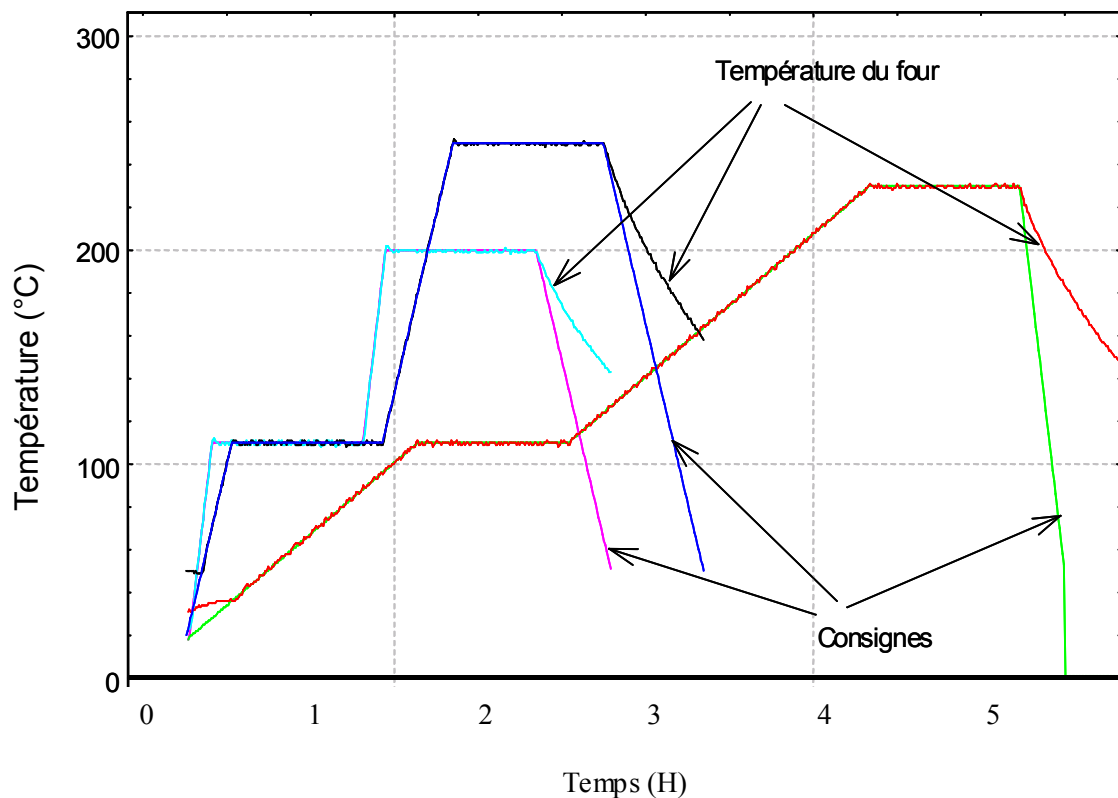


Fig.III. 6 : Réponse du réacteur aux consignes de températures : $T = 200^{\circ}\text{C}$, 230°C et 250°C avec des montées en température de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ et $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (max). Refroidissement non contrôlé

III.3.3 - Contrôle du taux d'oxygène dans le réacteur

La régulation du taux d'oxygène dans le réacteur suit le principe général décrit en III.3.2. L'injection d'azote obéit à une consigne (taux d'O₂ généralement inférieur à 3%) comparée à la valeur mesurée en continu par un analyseur d'oxygène. L'analyseur (Servomex type 1400 - modèle 1420) mesure la susceptibilité magnétique de l'échantillon de gaz au moyen d'une cellule de mesure de type magnéto-dynamique pour évaluer le taux d'oxygène. Nous avons couplé cet analyseur avec un analyseur en continu de CO/CO₂ fonctionnant selon le principe de l'absorption infrarouge non dispersive. Trois éléments sont donc nécessaires pour asservir les électrovannes :

- L'analyseur d'oxygène
- Une entrée analogique : consigne
- Une sortie digitale : action

L'appareillage est conçu de manière à travailler en système ouvert (évacuation des gaz de réactions) ou en système clos (recirculation des gaz). La deuxième option permet de limiter la consommation d'azote pour les expériences de longue durée. Nous avons également asservi l'injection d'azote à la température de consigne, ceci pour éviter une consommation trop importante d'azote durant la phase de séchage. Lorsqu'on travaille en système fermé, une vanne permet de limiter les effets de la surpression dans le réacteur en modulant le débit de fuite. Cette dérivation permet alors la connexion vers un chromatographe en phase gazeuse.

III.4 - MESURE DES PROFILS DE TEMPERATURE

La mesure de température repose d'une part sur la fiabilité de la valeur renvoyée par les thermocouples et d'autre part sur leur emplacement dans le four. La validation du procédé impose une reproductibilité dans les mesures.

III.4.1 - Etalonnage des thermocouples

L'utilisation d'une centrale d'acquisition permet d'effectuer numériquement une moyenne d'après le relevé séparé de la sortie de chaque thermocouple. La méthode présente l'avantage de permettre d'établir la moyenne des valeurs réelles de température après conversion des

tensions. Le procédé comporte cinq thermocouples qui sont plongés dans un bain d'huile thermostaté et porté à trois températures différentes. Une sonde Platine donne la température exacte du bain. Toutes les mesures de température sont répertoriées dans le **Tab.III. 2**. Les thermocouples montrent un écart de justesse⁵ de 0.5% sur l'expérimentation. Par contre, il existe une légère dérive concernant la précision⁶. Plus la température est élevée, plus l'écart entre la moyenne des températures des thermocouples et le thermocouple de référence se creuse. Ce phénomène est sûrement dû à une dérive du système d'acquisition. L'écart sur la précision est de 2.1%. Nous tiendrons compte de cette dérive lors de nos mesures.

Tab.III. 2 : Valeurs des températures enregistrées au niveau de chaque thermocouple

Thermocouples	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Moyenne thermocouples (°C)	Thermocouple de référence (°C)
Bain 1	74,4	73,9	74,4	74,4	74,2	74,3	74.0
Bain 2	102,2	102,4	101,9	101,5	102,0	102,0	101,0
Bain 3	155,9	155,1	155,4	154,9	155,1	155,3	153,0

III.4.2 - Contrôle de l'homogénéité des températures dans le réacteur

Le réacteur fonctionne selon le principe de la chaleur tournante. Ce mode de chauffage est spécialement indiqué pour chauffer sur plusieurs niveaux, il allie la convection naturelle avec une turbine qui brasse l'air chaud à l'intérieur du four pour une répartition optimale de la chaleur. Nous avons relié le ventilateur à un variateur de vitesse pour contrôler la vitesse de brassage de l'air. Dans le but d'assurer une bonne reproductibilité des expériences, nous avons mesuré les températures dans un même plan horizontal selon une disposition prédéfinie

⁵ Ecart de justesse= $\text{MAX}((\text{MAX}(|\text{moyenne}-T_x|))/\text{moyenne})*100$
 $=((74.3-73.9)/74.3)*100=0.5\%$

⁶ Ecart sur la précision= $\text{MAX}((\text{MAX}(|\text{moyenne}-\text{Ref}|+1))/\text{Ref})*100$
 $=(((155.3-153)+1)/153)*100=2.1\%$

(Fig.III. 7) et déterminer la hauteur de grille optimale sur laquelle seront disposées les éprouvettes.(Fig.III. 8).

Pour cette opération, nous avons retenu cinq thermocouples, deux niveaux de température proches des conditions expérimentales et deux hauteurs de grille.

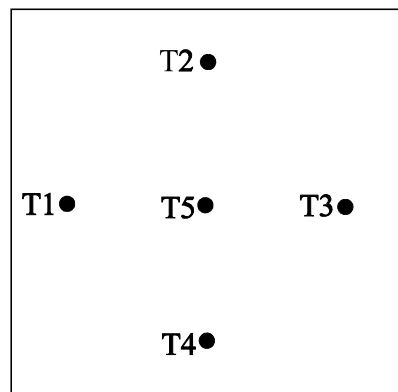


Fig.III. 7 : Emplacement des thermocouples dans le plan horizontal

Les valeurs stabilisées des températures enregistrées par chacun des thermocouples à H_0 et H_0+100 mm sont résumées dans le **Tab.III. 3**.

Tab.III. 3 : Températures relevées au niveau de chaque position ; hauteur de grille H_0 et $H_0 + 100$ mm

Hauteur de la grille	Thermocouples	T1 (°C)	T2 (°C)	T3 (°C)	T4 (°C)	T5 (°C)	Moyenne
H_0	Consigne : 200°C	199,2	198,4	201,4	200,3	195,1	198,9
	Consigne : 250°C	248,3	247,5	250,8	249,9	243,6	248,0
$H_0 + 100$ mm	Consigne : 200°C	197,3	196,7	195,2	196,2	187,9	194,66
	Consigne : 250°C	245,1	243,5	241,8	244,9	236,4	242,34

Dans le premier plan horizontal (H_0), les températures moyennes enregistrées sont respectivement 198,9°C et 248,0°C pour les consignes 200°C et 250°C. L'erreur maximum commise est de 2.5% à 200°C et 2.6% à 250°C (Remarque : la zone centrale moins bien ventilée se traduit par une température inférieure qui se répercute sur la valeur moyennée). Pour confirmer ces résultats, nous avons doublé l'expérience et obtenu des valeurs similaires.

Nous pouvons conclure par une répartition relativement homogène des températures dans ce plan.

Sur le second plan, situé 10 cm au dessus du premier, l'erreur commise est de 6.1% à 200°C et 5.5% à 250°C. Un second essai révèle une erreur de 7.8% à 200°C et 7.5% à 250°C. Sur ce plan, situé près du couvercle, les écarts de température avec la consigne sont plus importants. Ceci est probablement dû à une isolation insuffisante du couvercle ou une ventilation moins efficace. Les échantillons seront donc positionnés en H_0 ou à une distance minimale de ce plan (dans le cas d'un traitement avec pesée de l'échantillon) afin de garantir une homogénéité optimale des températures.

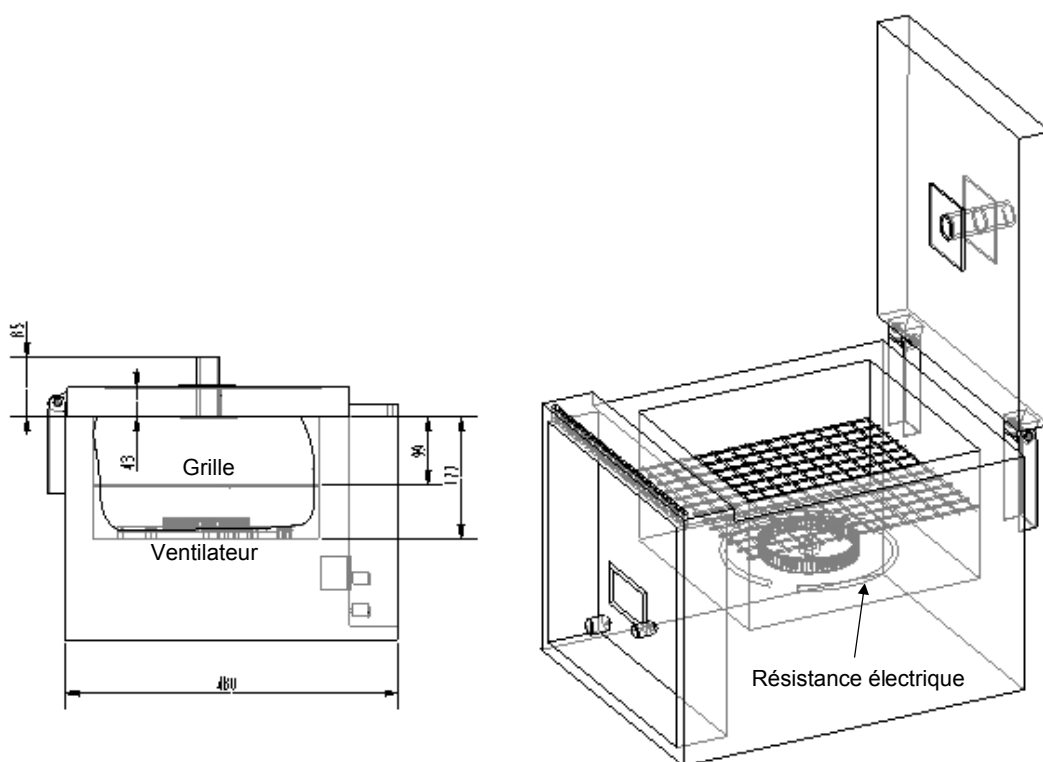


Fig.III. 8 : Emplacement du support d'échantillon (grille) dans la chambre du réacteur

III.4.4 - Evolution des températures durant le traitement

La température des éprouvettes a été mesurée avec trois ou cinq thermocouples de type K (Ni-Cr) de diamètre 0,5mm en fonction de l'épaisseur. La base du code de calcul *TransPore* a été développée pour prédire des profils de température sur des échantillons à géométrie variable. Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi de travailler sur des éprouvettes rectangulaires et

de mesurer la température pour différentes positions dans la direction tangentielle. Afin de s'affranchir des effets de bord, nous avons conçu un dispositif composé d'une structure métallique et de deux plaques siliconées permettant d'obturer les extrémités des éprouvettes (Fig.III. 9).

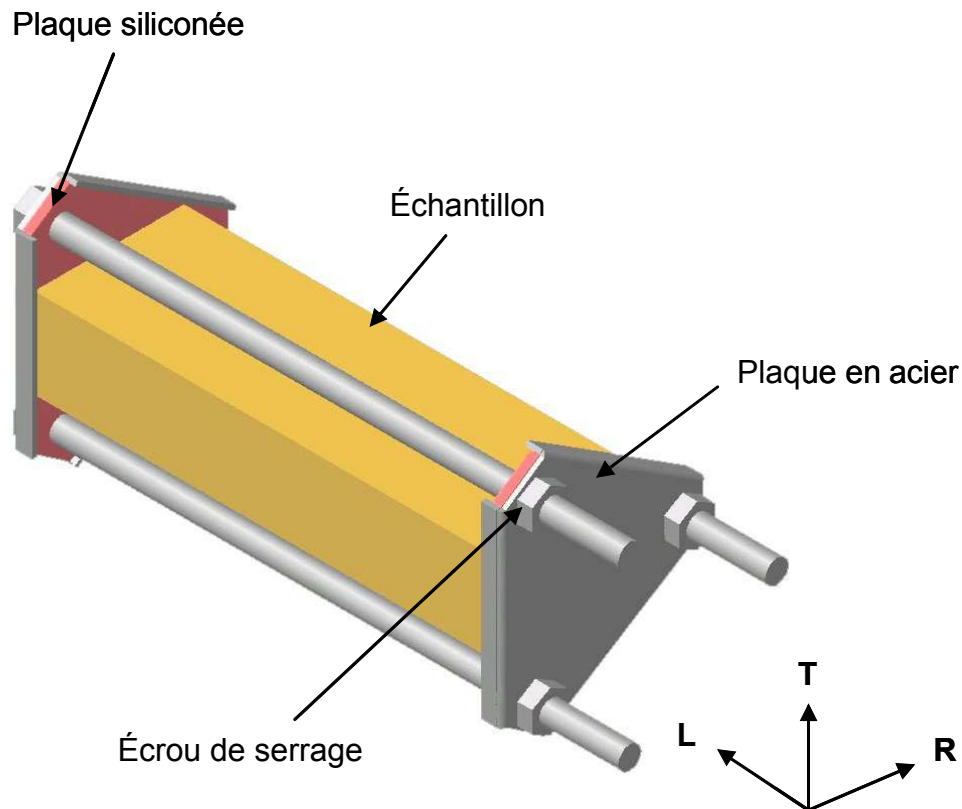


Fig.III. 9 : Dispositif permettant l'obturation des extrémités de l'échantillon de bois dans le direction longitudinale

De part la grande différence entre la conductivité intrinsèque du thermocouple et celle du bois, des phénomènes de conduction transitoires peuvent être en compétition au point de mesure de la température. Afin de limiter ce risque, nous avons volontairement réduit au maximum le diamètre des thermocouples (diam.= 0,5 mm). Lors d'essais préliminaires, nous avons également comparé les valeurs en un point de mesure de la température pour deux thermocouples implantés de part et d'autre de l'échantillon. Les résultats ne montrent pas de différences significatives. Les thermocouples seront donc implantés selon le schéma décrit dans la figure III.10.

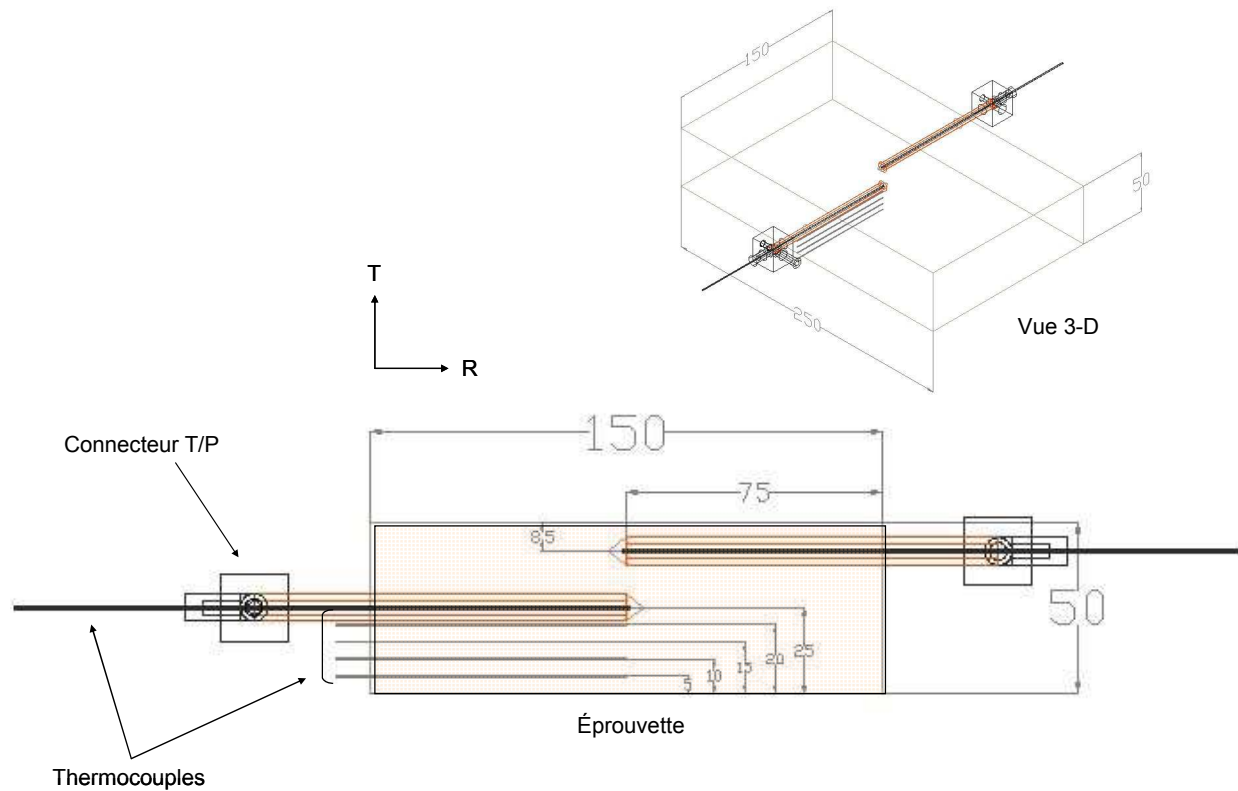


Fig.III. 10 : Emplacement des thermocouples et des connecteurs Température / Pression (T/P) dans l'échantillon de bois de forte section. Les chiffres correspondent aux côtes en mm

Dans un premier temps, nous avons contrôlé l'effet des extrémités sur un échantillon de hêtre d'épaisseur 10 mm traité à 255°C avec une vitesse de chauffe égale à 10°C/min (**Fig.III. 11**). Dans les deux cas, les températures de surface et à cœur dépassent la consigne avec inversion des températures. Les transferts dans la direction longitudinale n'étant plus privilégiés, il est normal de retrouver des températures plus fortes dans l'échantillon obturé, la différence étant alors d'environ 5°C au centre. Notre montage apparaît suffisamment efficace pour réduire les effets de bords et restituer les événements dans une seule dimension.

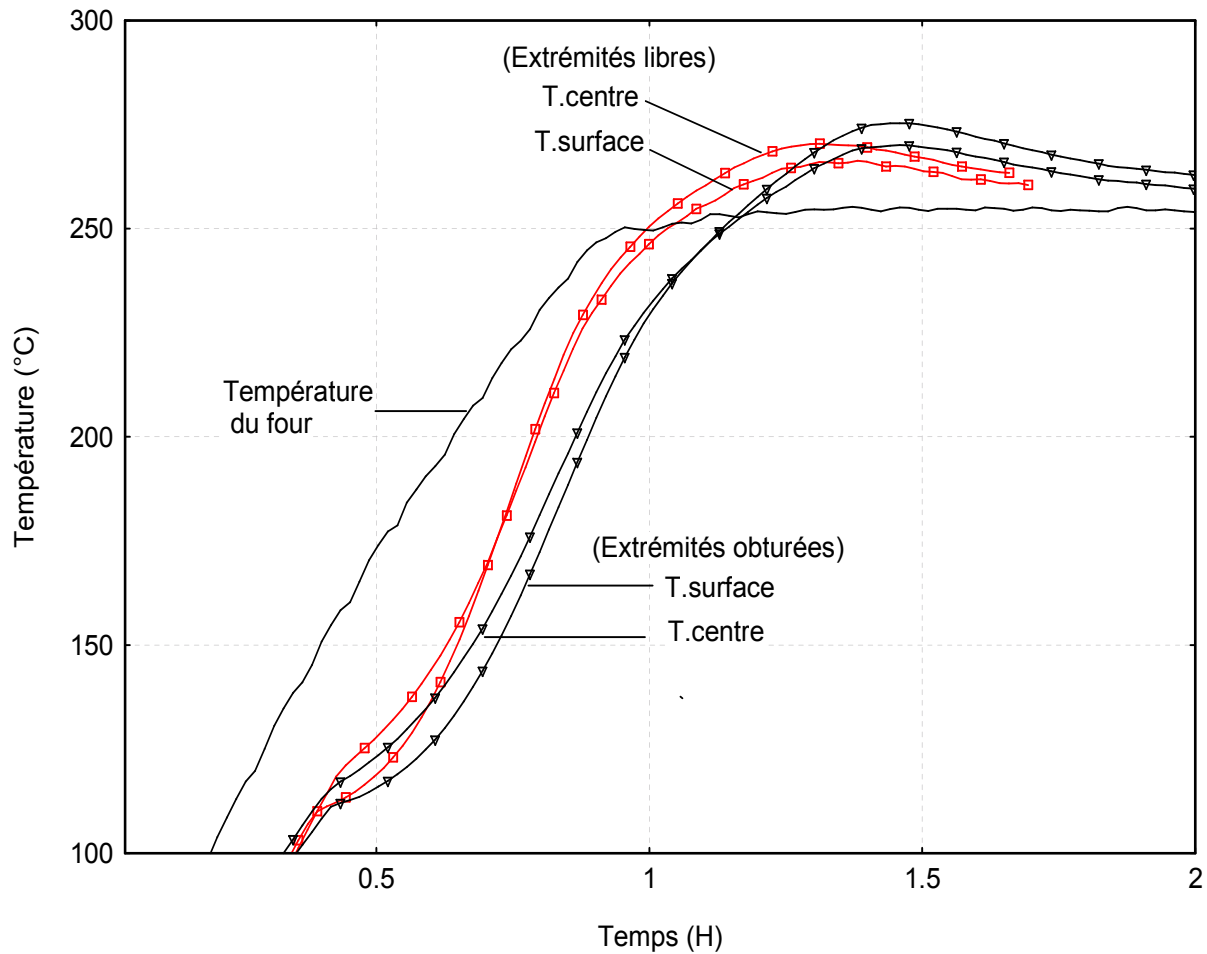


Fig.III. 11 : Températures mesurées sur du bois de hêtre d'épaisseur 10 mm avec les extrémités libres et obturées.

La **Fig.III. 12** représente les profils de températures caractéristiques obtenus sur un échantillon de hêtre de forte épaisseur (50 mm). Cet essai permet d'apprécier l'évolution des températures en plusieurs positions et notamment l'instant où les températures de surface et à cœur s'inversent avec dépassement de la consigne. La seule explication possible en accord avec la littérature est la présence de réactions exothermiques influencées par différents facteurs tels que l'épaisseur ou la température de palier. Pour un bois humide, l'exothermicité des réactions commenceraient à des températures plus basses, l'eau occasionnant un meilleur transport de la chaleur vers l'intérieur jouant ainsi le rôle de catalyseur en activant les réactions d'hydrolyse (Bonhke 1993). Nous reviendrons en détail sur cette partie de la courbe lors de l'étude théorique. Notre dispositif est maintenant suffisamment fiable et souple d'utilisation pour que nous nous intéressions à l'influence de l'épaisseur et à la température finale dans le déclenchement des réactions exothermiques.

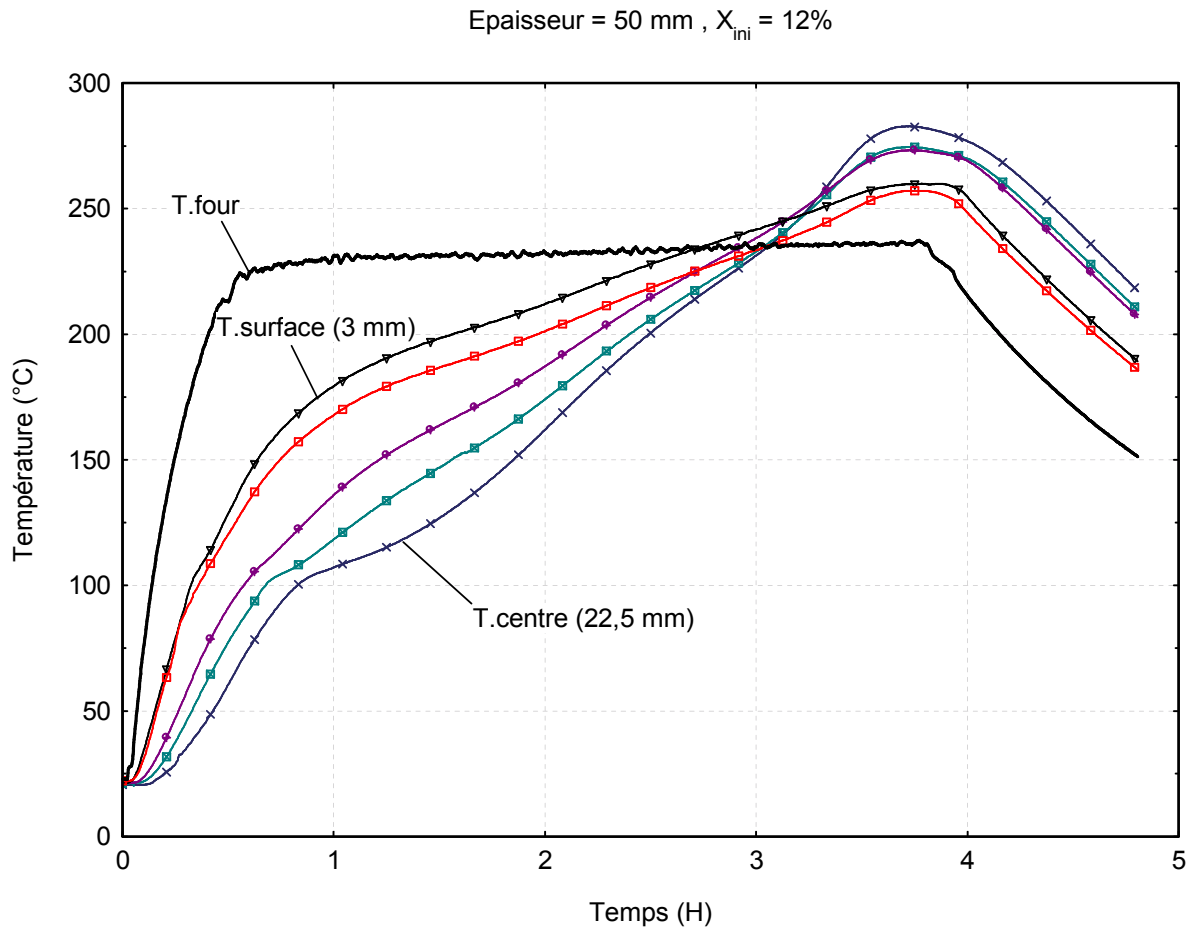


Fig.III. 12 : Profil de températures obtenu sur un échantillon de hêtre traité 235°C, vitesse de chauffe = 10°C/min.

Nous avons attribué le dépassement de la température de consigne à des réactions globalement exothermique fonction de la température. Nous avons appliqué deux températures de palier (215 et 255 °C) sur un échantillon de faible épaisseur (10 mm). Les résultats (**Fig.III. 13**) montrent que pour des températures proches de 200°C, les réactions chimiques thermo-activées ne font que démarrer. Au-delà, on observe un emballement des températures dues aux réactions exothermiques et principalement aux réactions secondaires (chap II).

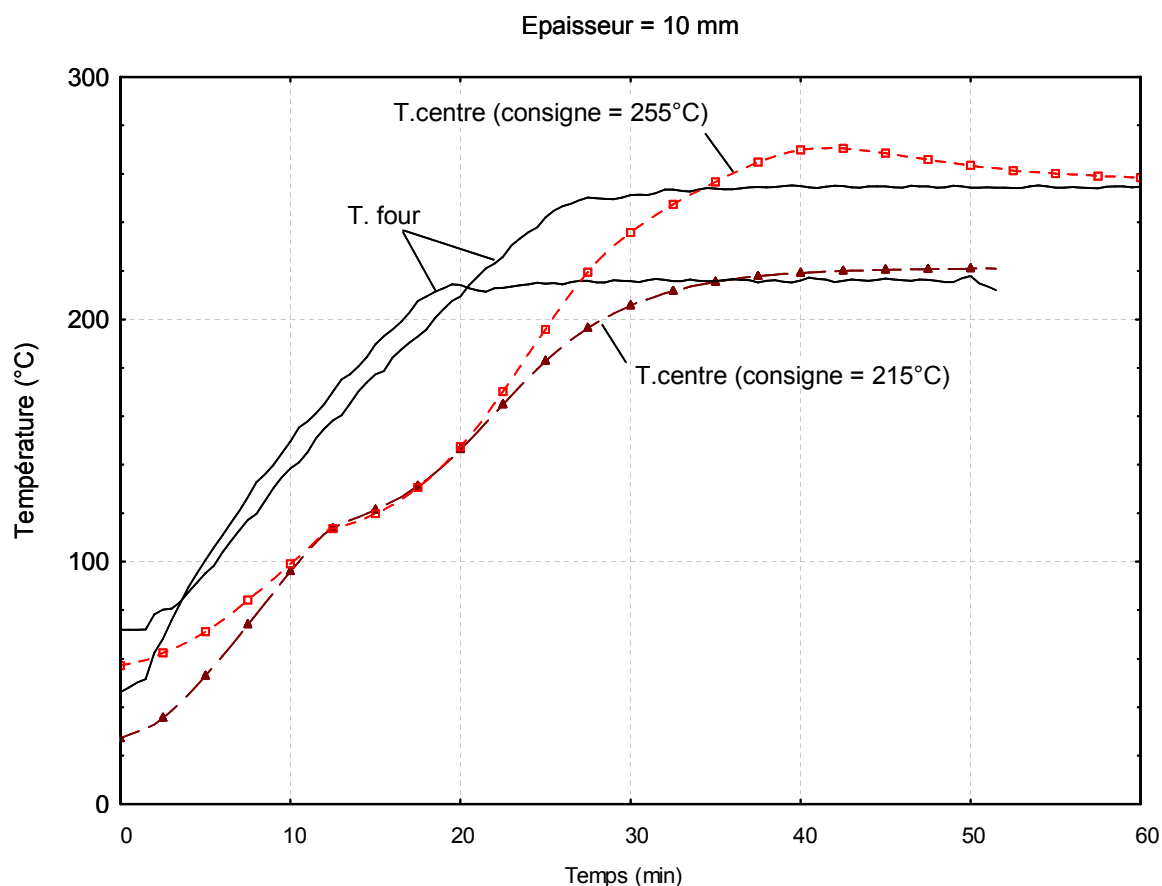


Fig.III. 13 : Mesure de la température au centre de l'échantillon : épaisseur = 10 mm. Mise en évidence des mécanismes réactionnels thermo-activés à 255°C.

De nombreuses études ont mis en évidence le rôle de l'épaisseur des éprouvettes sur l'endothermicité ou l'exothermicité de la réaction de pyrolyse. Il semble surtout que ce soit des phénomènes de transfert de chaleur qui gouvernent la pyrolyse dans ces conditions. La **Fig.III. 14** représente les températures enregistrées sur des échantillons de différentes épaisseurs (5 mm, 10 mm et 50 mm) ayant subi le même traitement ($T_c = 240^\circ\text{C}$). En accord avec la littérature, l'effet de l'épaisseur sur la température interne est très important. Une forte épaisseur se traduit par un emballement thermique conduisant rapidement à des brûlures à cœur si le traitement thermique n'est pas maîtrisé à temps.

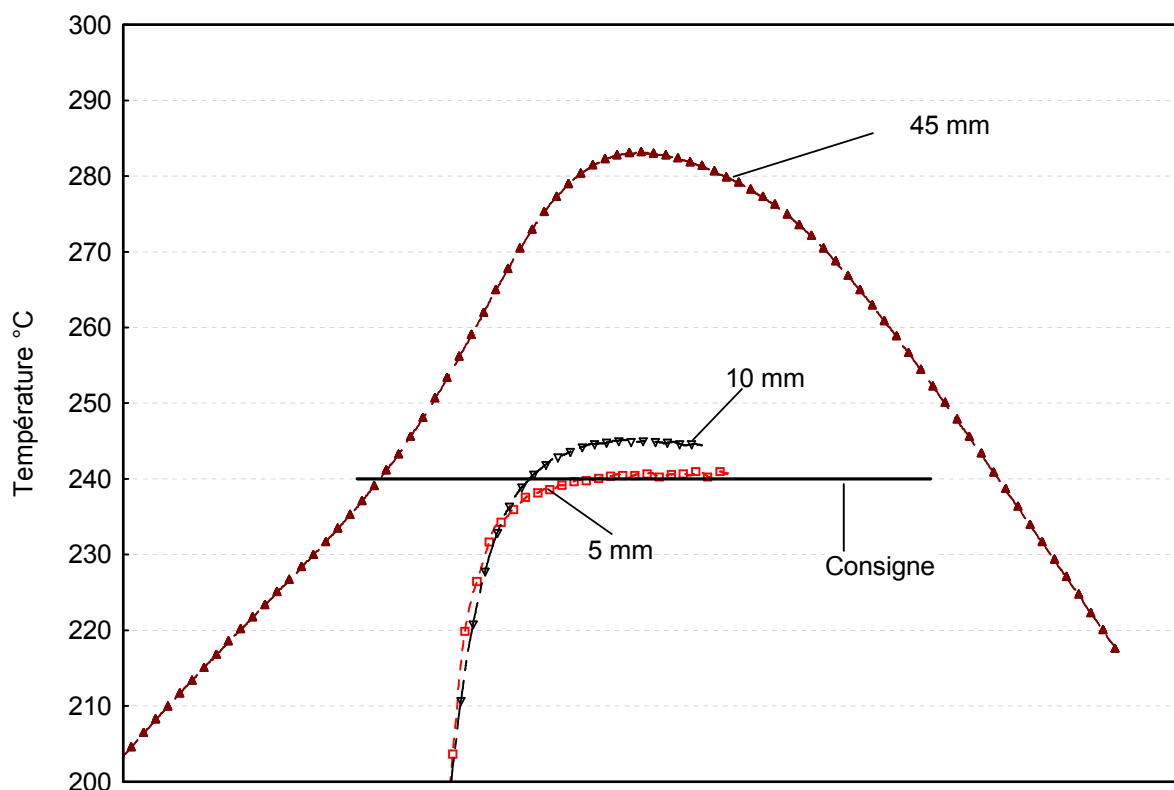


Fig.III. 14 : Températures au centre mesurées sur des échantillons de hêtre de différentes épaisseurs : 5 mm, 10 mm et 45 mm. Conditions opératoires : 240°C – 10°C/min.

III.5 - DETERMINATION DE LA PERTE DE MASSE EN CONTINU

III.5.1 - Le dispositif de pesée

Afin de mesurer en continu la perte de masse de l'échantillon durant le traitement thermique, une balance SARTORIUS LP 2200 a été installée au dessus du réacteur (Fig.III. 15). Le couvercle du four a été percé afin de relier l'échantillon de bois, suspendu dans une nacelle, à la balance par un câble rigide. Pour ne pas perturber la mesure de la masse, le câble ne doit pas créer de force de frottement sensible avec le couvercle. Pour cela différentes techniques sont proposées. Nous retiendrons la plus simple, à savoir l'utilisation d'une rondelle libre de ses mouvements. Cette technique offre une étanchéité partielle mais suffisante dans le cadre de notre étude. Le four possède un ventilateur permettant d'homogénéiser la température au sein du réacteur. Les essais ont montré que les mesures sur la masse étaient très nettement perturbées par la ventilation. C'est pourquoi un système de pilotage a été conçu afin de couper la ventilation et de prendre une mesure de la masse lorsque le système est en équilibre. Pour

cela un relais a été installé entre la carte d'acquisition PCI712PG et le ventilateur. Le signal, modulé par la carte, commande le ventilateur par l'intermédiaire de ce relais statique de puissance monophasé synchrone. Les essais ont montré qu'une coupure du ventilateur pendant 10 secondes était suffisante pour obtenir une précision au centième de gramme.

Des conflits dans notre système d'acquisition VisiDAQ et la balance Sartorius nous ont conduit à utiliser un autre logiciel de pesée « Winwedge ». L'acquisition dans un fichier global Excel n'est pas modifiée mais une procédure supplémentaire pour lancer « Winwedge » a dû être rédigée. Ce logiciel ne nécessite aucune programmation, il suffit de configurer correctement les paramètres de communication avec la balance. L'acquisition des données (températures, masse, % oxygène,...) est synchronisée avec la coupure de la ventilation. Le lancement d'Excel se fait de manière automatique, en même temps que l'ouverture du programme VisiDAQ. Une incrémentation de 30 secondes permet de récupérer les données du four simultanément avec la coupure du ventilateur.

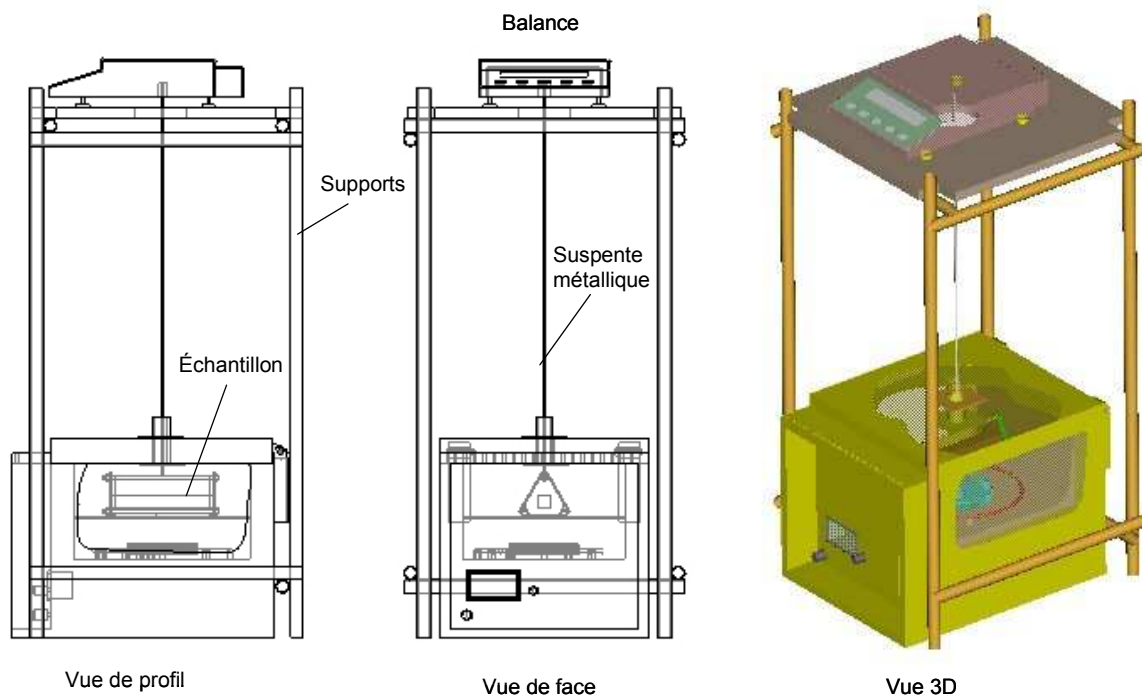


Fig.III. 15 : Système de pesée en continu.

III.5.2 - Cinétiques mesurées

Trois essais ont été réalisés avec des échantillons (150 mm x 25 mm x 75 mm) provenant de la même génératrice et ayant une masse très proche (**Fig.III. 16**). Les échantillons ont subi le même traitement thermique :

- une rampe de température de 5°C/min ,
- deux paliers à 110°C et 250°C,
- durée des paliers : 2 heures.

La masse des échantillons est mesurée avec précision de l'ordre du centième de gramme, sans perturbation. La comparaison entre les trois courbes donne un écart maximum sur la masse de 0.5% pour une température donnée. Ces résultats confirment la reproductibilité et la fiabilité du dispositif expérimental.

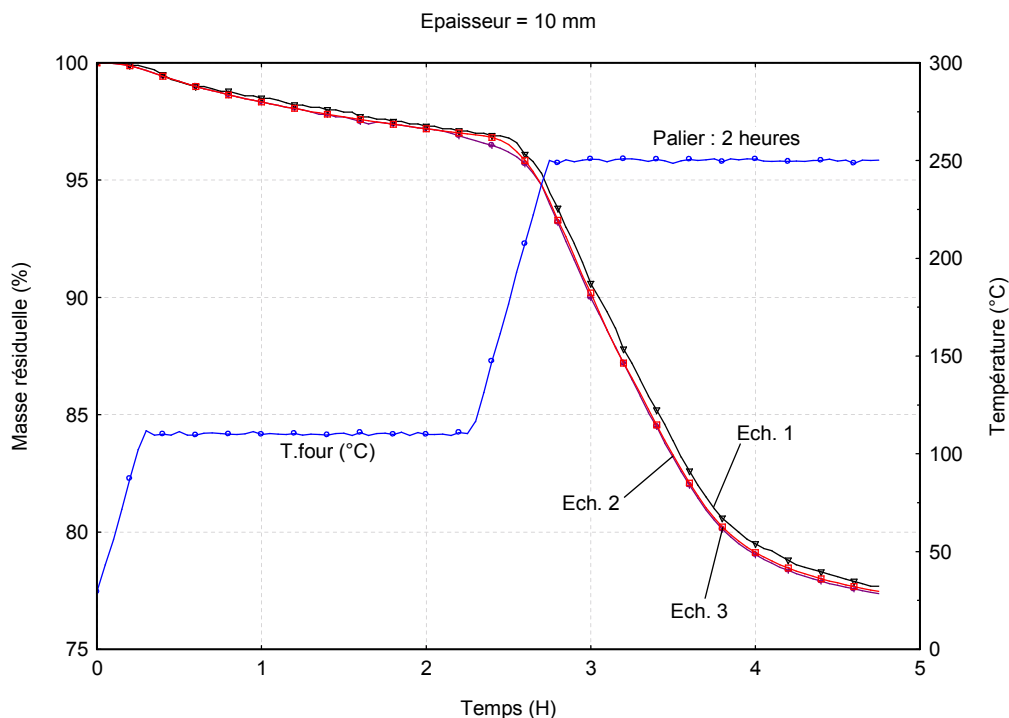


Fig.III. 16 : Profils de perte de masse obtenus à partir de 3 échantillons de hêtre d'épaisseur 10 mm - Consigne : 250°C, 5°C/min.

Afin de mesurer simultanément la température et la perte de masse de l'échantillon, nous avons réalisés deux essais complémentaires avec et sans implantation d'un thermocouple. Le fil du thermocouple est fixé le long du câble d'acier reliant la balance à l'échantillon. Deux échantillons de bois provenant de la même génératrice, de masse et de dimensions identiques, sont requis. Les expérimentations précédentes ayant prouvé la reproductibilité de la prise de mesure, les pertes de masse devraient donc être très proches. Les courbes obtenues sont représentées dans la **Fig.III. 17**. Des différences significatives entre les deux pesées montrent

que la prise de mesure simultanée des deux variables « masse/température » ne pourra être envisagée avec ce dispositif.

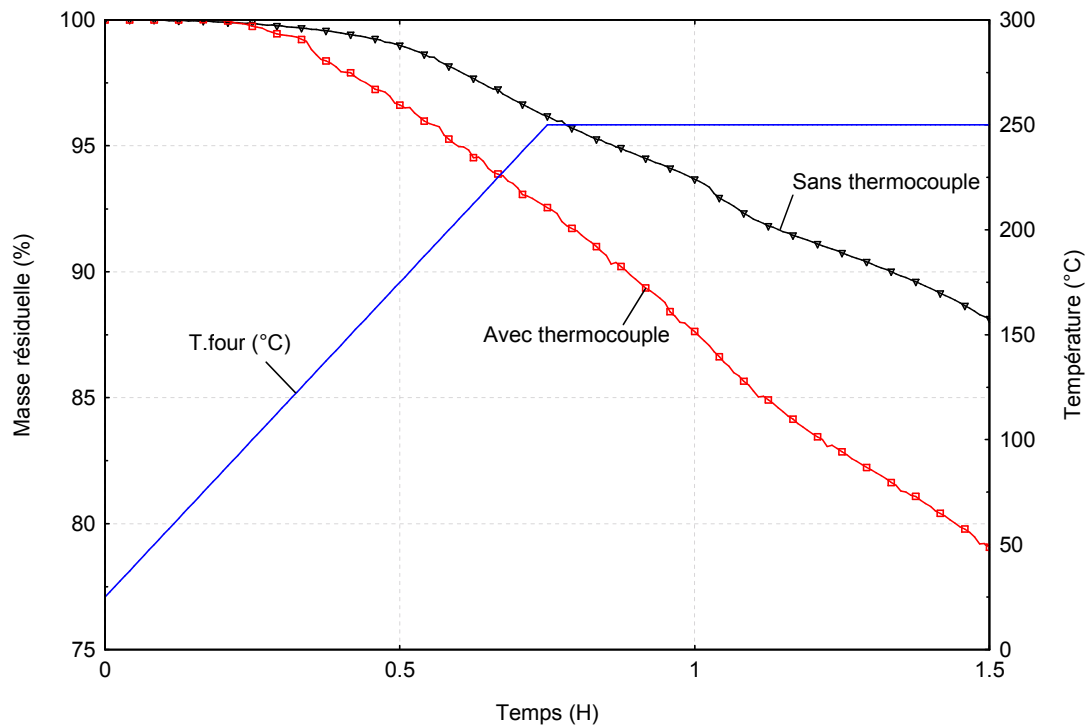


Fig.III. 17 : Perte de masse mesurée sur deux échantillons de hêtre avec et sans thermocouple implantés. Température de consigne : 250°C.

III.6 - MESURE DU COUPLE PRESSION/TEMPERATURE DANS L'ECHANTILLON

Une visualisation globale du traitement thermique d'un échantillon de bois s'obtient par mesure simultanée de la température et de la pression en son centre géométrique. Nous avons dans un premier temps comparé trois capteurs ; un capteur embarqué et deux capteurs déportés. La mesure simultanée de la pression et de la température est réalisée suivant la procédure décrite par Perré et *al.* (Perré, Moser *et al.* 1993). L'acquisition des données (température et pression) est réalisée avec une centrale d'acquisition ALMEMO® (société Ahlborn.)

III.6.1 - Dispositif de mesure de la pression par capteurs déportés

Les mesures de pression sont réalisées avec un capteur DRUCK, série PDCR 900 (étendue 0 - 1 bar relatif) et un capteur KULITE (Série XTC-76A-190-35BARSG) (0-35 bars absolus). Le connecteur commun « pression – température » est identique à celui conçu par Perré (Perré 1995). Ce connecteur est vissé en force sur une longueur de 25 mm + 3 mm dans un orifice de 4,5 mm de diamètre. L'étanchéité entre la partie supérieure du connecteur et l'échantillon est assurée par un joint torique et le dépôt préalable d'une résine époxyde souple à haute température sur les faces supérieure et inférieure de l'échantillon (**Fig.III. 18**). La condensation éventuelle dans le capillaire utilisé pour le déport de la mesure de pression est prévenue par :

- i) le remplissage du capillaire par de l'huile, l'interface gaz/liquide étant supérieure au point d'ébullition
- ii) une immersion de plus des 2/3 de la longueur du capillaire (en silicone) dans le réacteur,
- iii) un positionnement du capteur de pression au-dessous du niveau du connecteur,
- iv) le contrôle de l'absence de bulles de vapeur dans le capillaire avant le début de la phase de refroidissement dans l'air ambiant.

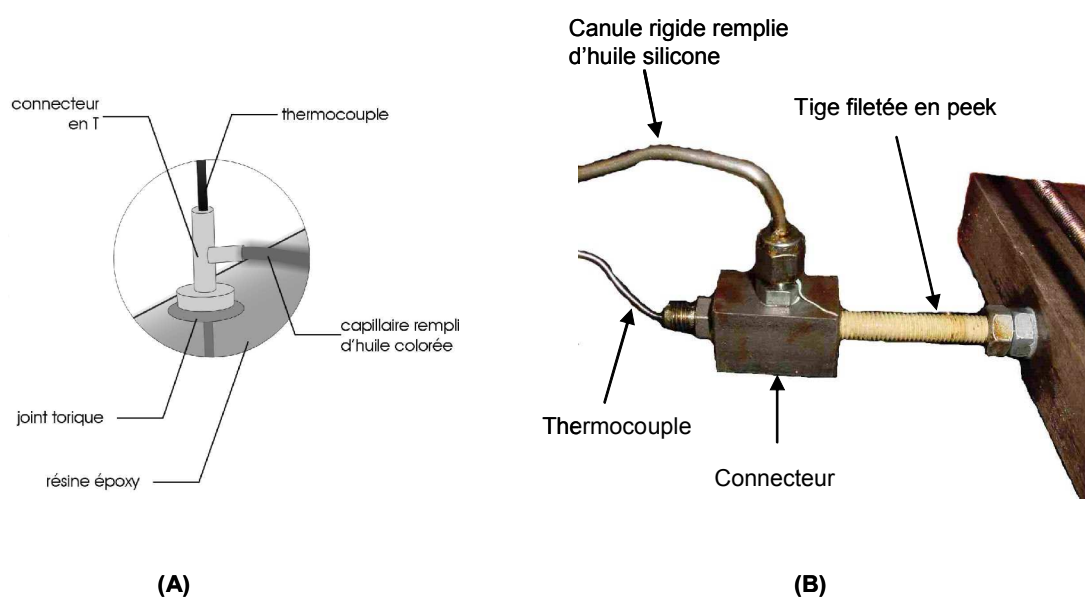


Fig.III. 18 : Connecteur de mesure simultanée « pression/température » d'après Perré (A) et modifié dans le cadre de cette étude (B).

Nous avons réalisé l'essai de validation en instrumentant une pièce de bois avec les deux capteurs de pression couplés. Le branchement du deuxième capteur a été possible en mobilisant le conduit habituellement réservé au passage du thermocouple. La fiabilité des signaux donnés par les deux capteurs a préalablement été contrôlée par une pression d'azote connue. L'échantillon a été soumis à un traitement thermique. Les résultats obtenus sont donnés dans la **Fig.III. 19**. Mise à part un bruit de fond (instabilité de notre alimentation électrique) visible avec le capteur DRUCK, les résultats sont très proches et témoignent de la bonne fiabilité de la méthode. Pour des raisons pratiques, nous avons conçu selon le même principe deux connecteurs avec des géométries et des dimensions nouvelles (**Fig.III. 18**). Des essais complémentaires ont montré que la fiabilité de la mesure n'était pas diminuée.

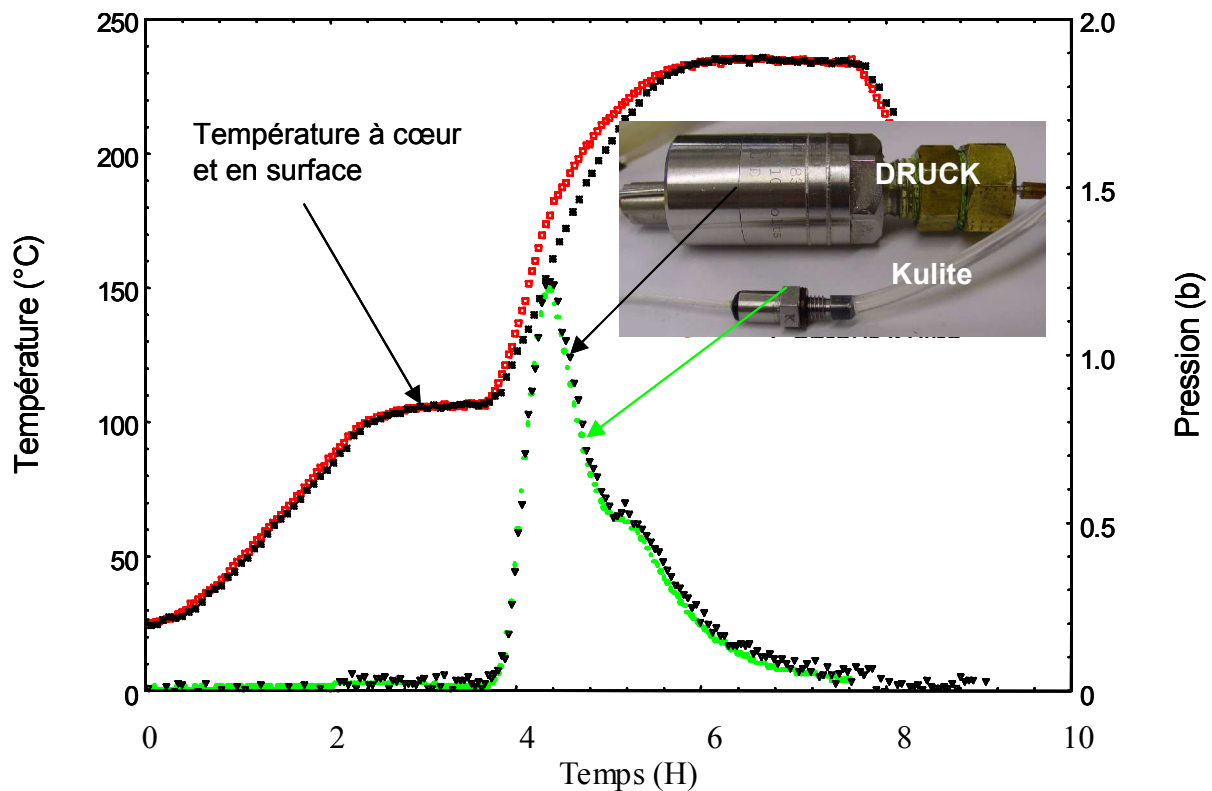


Fig.III. 19 : Pression mesurée avec les capteurs PDCR 920 et XTC-K22-89 sur du hêtre (épaisseur 10 mm) traité à 240°C. La superposition des courbes prouve la fiabilité de la méthode avec les deux capteurs.

Nous avons réalisé un nouvel essai sur du hêtre de 25 mm d'épaisseur. La mesure de pression est déportée à l'aide d'une canule en acier remplie d'huile de silicone sur laquelle est monté le capteur KULITE XTC K22-89. Les mesures ont donné des pressions généralement supérieures

à 4 bars, c'est-à-dire au delà des limites du capteur Druck. Pour les essais qui ont suivi, nous avons privilégié les mesures de pression avec le capteur Kulite qui a une plage de mesure plus grande.

III.6.2 - Dispositif de mesure de la pression par capteur embarqué

La mesure de pression est réalisée par un capteur KULITE XCEL-100 (étendue 0 - 7 bars absolus) de diamètre 3 mm, compensé de 25°C à 232 °C. Le capteur et un thermocouple de type K sont noyés dans une résine époxy à l'intérieur d'un tube en Peek. Le diamètre extérieur du tube est de 8 mm. L'extérieur du tube est fileté de manière à permettre un montage étanche dans le bois. Le capteur est protégé en extrémité par une fine couche d'huile silicone recouverte d'une membrane de latex (**Fig.III. 20**) La sonde est vissée dans l'échantillon préalablement taraudé (**Fig.III. 21**).

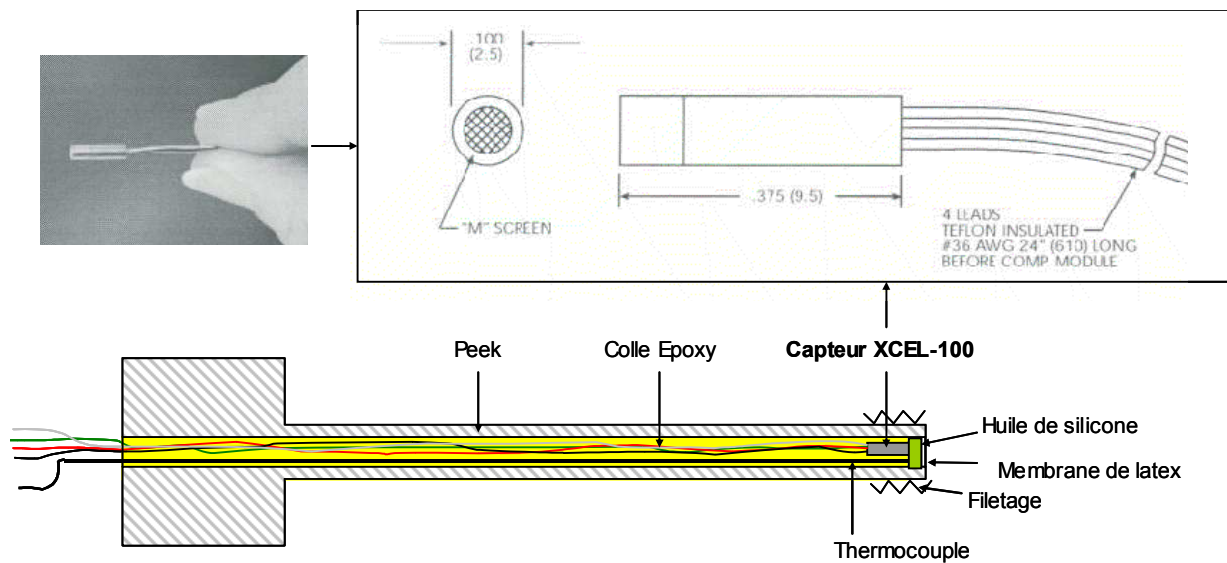


Fig.III. 20 : Schéma en coupe du capteur embarqué KULITE XCEL-100 et du thermocouple dans la sonde en Peek.

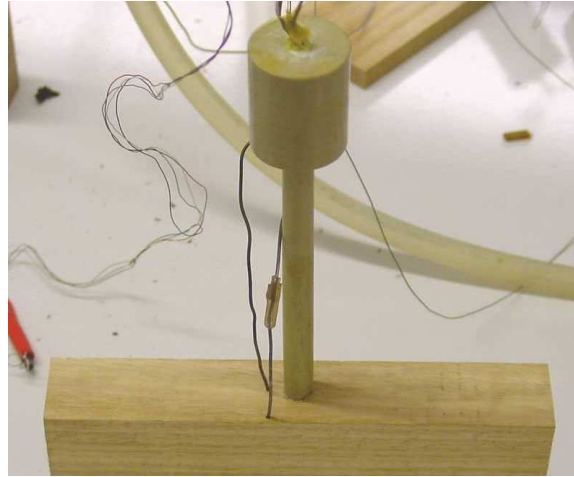


Fig.III. 21 : Montage expérimental de la mesure simultanée de la température et de la pression avec le capteur embarqué.

Les essais ont montré de nombreux problèmes techniques liés à ce type de capteur, notamment la limite des températures de traitement et la sensibilité à l'humidité. Pour la suite de notre étude, seuls les capteurs déportés seront retenus.

III.6.3 - Evolution de la pression interne au cours du traitement thermique

La **Fig.III. 22** montre l'évolution de la température et de la pression interne au centre d'un échantillon de hêtre traité à 240°C. La courbe de pression totale laisse apparaître trois pics d'intensités très différentes. La première surpression de faible intensité (0,15 bars) est très étalée et serait due essentiellement à la vaporisation de l'eau liquide durant le palier de séchage. Dans notre expérience, cette phase étant trop courte pour permettre un séchage complet du bois, la deuxième surpression cumule deux phénomènes : d'une part une brusque vaporisation de l'eau restant dans le bois et d'autre part une forte dilatation du mélange gazeux composé de vapeur d'eau et d'air. La pression interne peut alors atteindre des valeurs très fortes ; 4,5 bars dans cet essai. Seule la présence de réactions chimiques avec production de gaz peut expliquer le présence de la troisième surpression. Ce pic de pression démarre quand le bois atteint 210°C, température pour laquelle certaines réactions, notamment la dégradation des hémicelluloses, sont engagées (chapitre II).

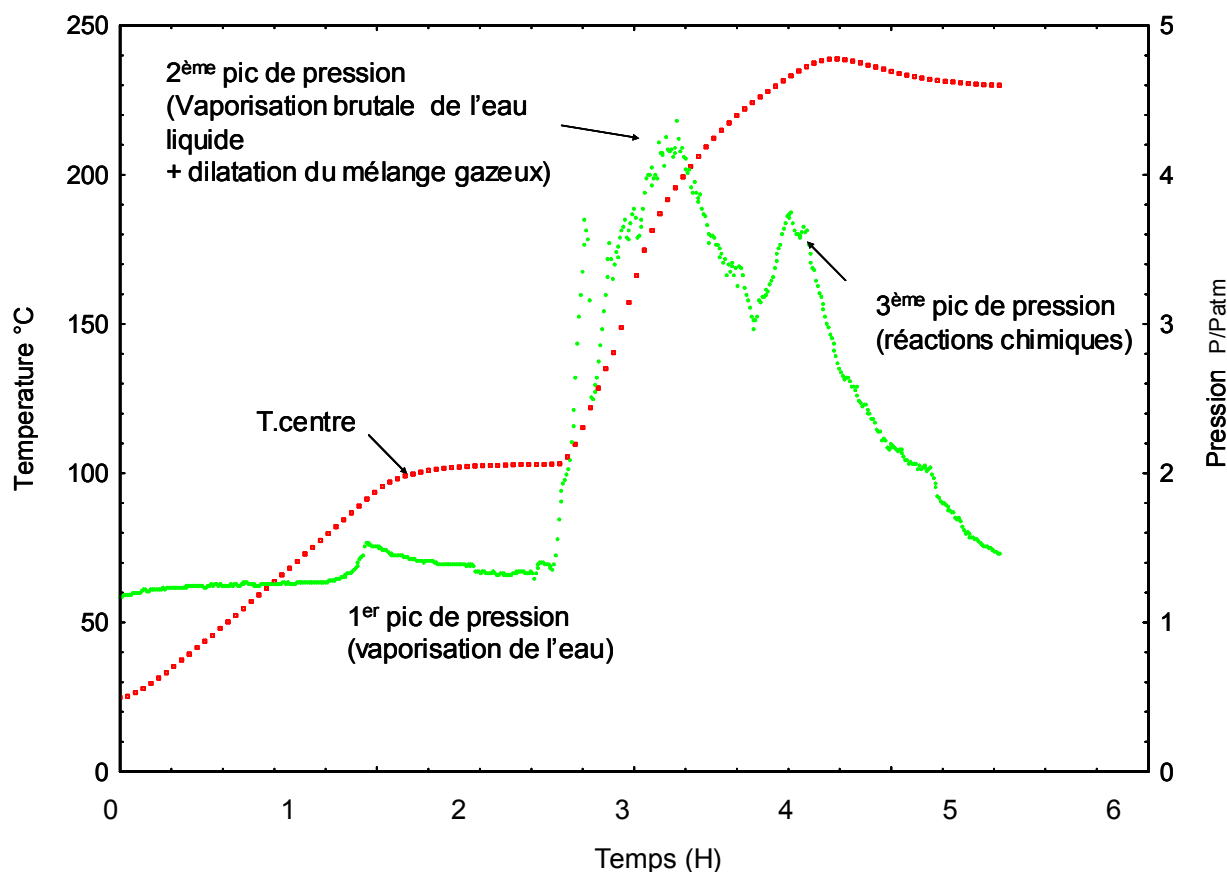


Fig.III. 22 : Mesure pression/température obtenue sur de l'eucalyptus traité à 240°C – épaisseur 25 mm.

Nous avons répété l'opération sur trois échantillons d'eucalyptus de même épaisseur (25 mm) traités à 240°C (**Fig.III. 23**). Les courbes de températures mesurées au centre des éprouvettes sont identiques, signe d'un traitement reproductible et homogène. Nous observons pour chaque essai la présence caractéristique des trois surpressions décrites précédemment. De part la forte amplitude de l'axe des ordonnées, le pic attribué à la vaporisation de l'eau durant la phase de séchage est difficile à apprécier. On observe une forte surpression (18 bars) sur l'un des essais. Cette valeur peut avoir plusieurs explications, notamment la position de l'échantillon dans l'arbre. On sait que le duramen possède une perméabilité gazeuse relativement faible dans la direction longitudinale. Ce résultat témoigne de la violence des phénomènes de vaporisation couplés à la dilatation des gaz à cet instant dans la zone de mesure qui peut conduire à la rupture (dégradation mécanique) du matériau. Ce résultat renseigne également sur la fiabilité du système d'isolation des extrémités. Nous n'avons jamais atteint cette valeur durant les nombreux essais réalisés par la suite.

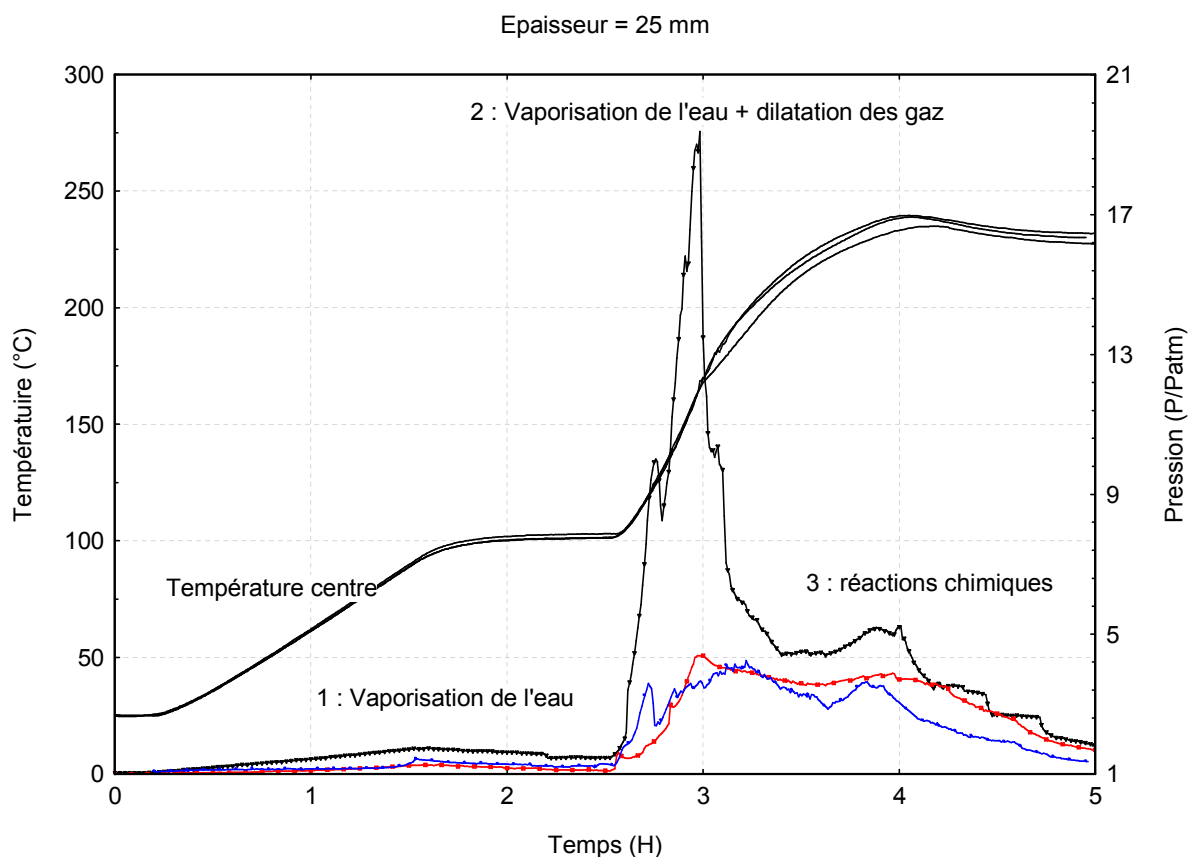


Fig.III. 23 : Températures et pressions mesurées sur trois échantillons d'eucalyptus (ép.=25mm) soumis à 240°C. Chaque essai présente les mêmes pics caractéristiques : séchage, vaporisation + dilatation, réactions chimiques.

Une opération particulièrement délicate est la mesure de la pression en plusieurs points de l'échantillon. Grâce à notre dispositif, nous avons pu réaliser cette expérience. Les courbes sont données dans la **Fig.III. 24**. On retrouve les trois surpressions pour chacune des courbes. Comme il n'y a pas de plateau de séchage, nous sommes maintenant certains que le deuxième pic est dû principalement à la vaporisation de l'eau couplée à une dilatation des gaz (vapeur + air sec). La pression plus élevée au centre s'explique par la difficulté qu'ont les gaz pour sortir de la matrice solide (Tinney 1965).

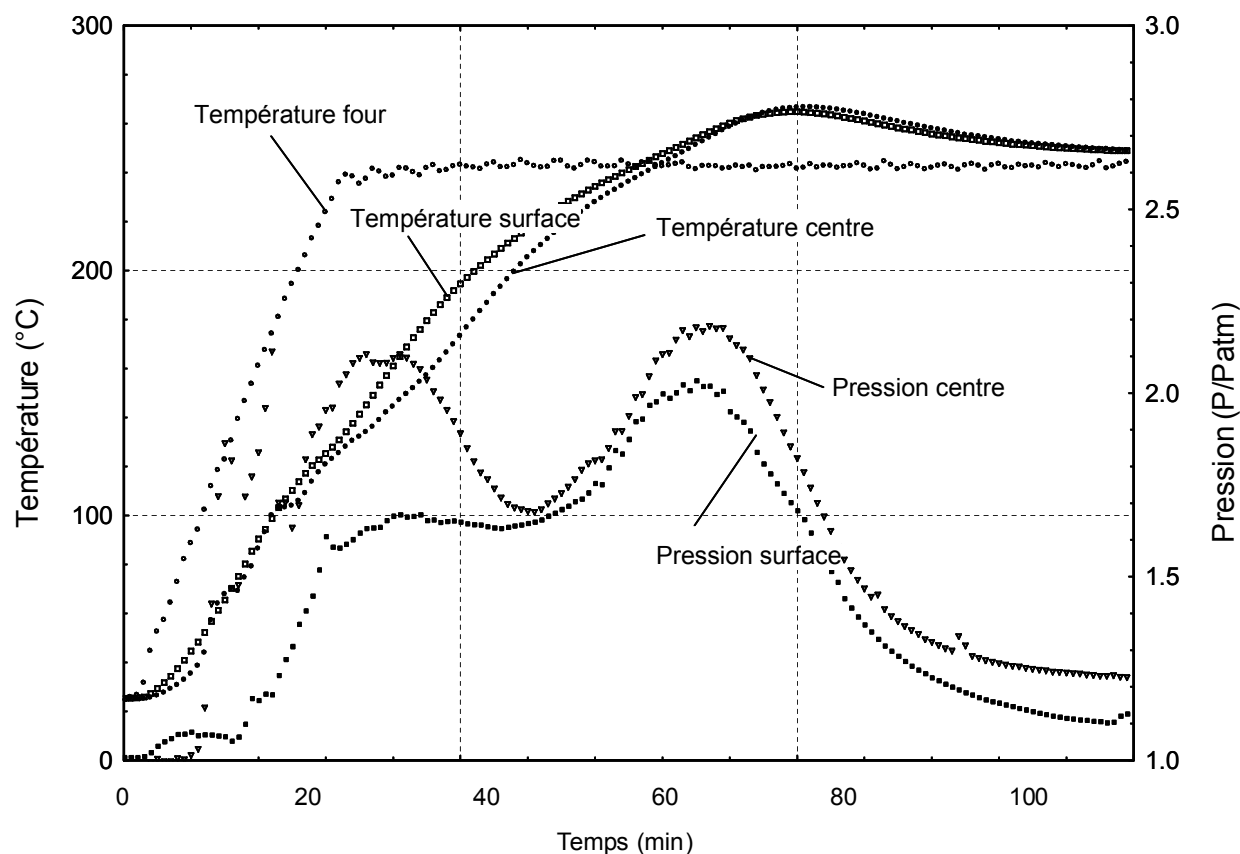


Fig.III. 24 : Températures et pressions mesurées dans l'épaisseur d'un échantillon de hêtre - Epaisseur 25 mm.

Nous avons tracé la « fiche d'identité du séchage » ou Identity Drying Cards en anglais (IDC) (Perré 1995) pour chaque traitement. L'originalité de ce concept permet de comparer les valeurs mesurées avec la pression de vapeur saturante réduite à une simple courbe (**Fig.III. 25**). Comme le précise son auteur, l'IDC permet de connaître les niveaux de températures et de pressions atteints, d'avoir des renseignements sur la diffusivité/perméabilité, l'humidité locale dans la zone de captation et les périodes à risques vis-à-vis des contraintes et la nature du procédé (convection, micro-ondes,...).

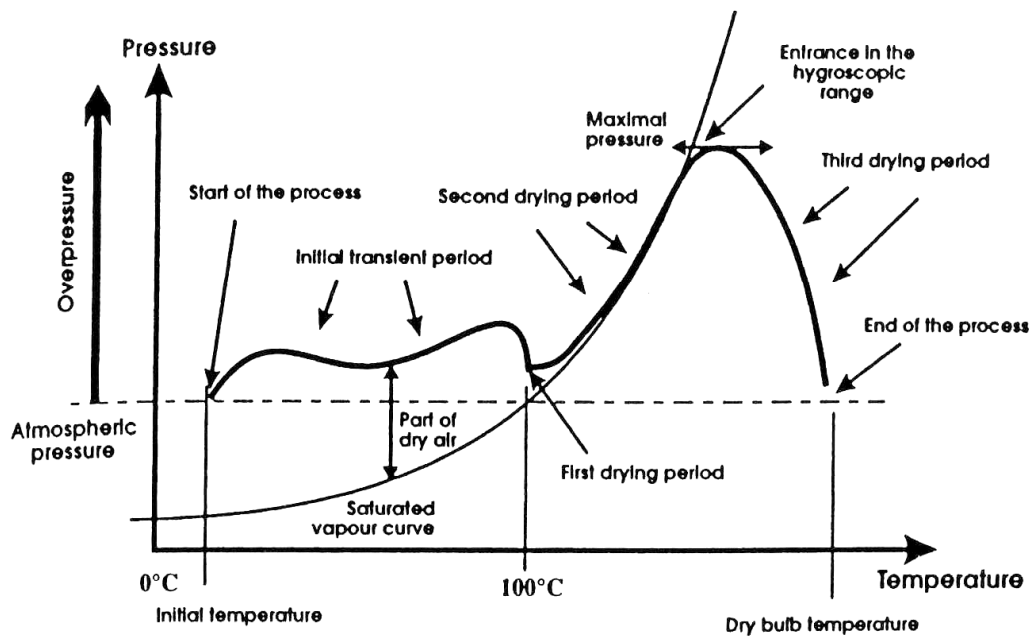


Fig.III. 25 : Diagramme IDC caractéristique observé pour du séchage convectif (Source : Perré, 1995)

Nous avons repris, dans la **Fig.III. 26**, les valeurs mesurées lors de l'essai décrit dans la **Fig.III. 24**. Jusqu'à 100-110°C, nous retrouvons la phase de vaporisation. Le pic visible à 100°C, sorte d'artefact expérimental, est certainement dû au capteur (effet de la température ou dilatation du gaz dans le tube). Tant que la courbe de pression mesurée est confondue avec la courbe PVS, en supposant négligeable la fraction « air sec », il y a passage de l'eau de l'état liquide à l'état vapeur, un équilibre entre ces deux états est maintenu durant cette période. Lorsque la totalité de l'eau liquide a été vaporisée, de façon très brutale dans notre cas, nous entrons alors dans le domaine hygroscopique caractérisé par une valeur maximale de la pression (forte dilatation de la vapeur et de l'air), la courbe de pression s'éloigne alors vers la droite. Cette représentation montre clairement l'éloignement du dernier pic de pression par rapport à la courbe PVS, ce qui confirme la présence de mécanismes autres que les phénomènes de vaporisation de l'eau. Le même diagramme a été reproduit avec la mesure de la double pression. Les courbes sont données dans la **Fig.III. 27**.

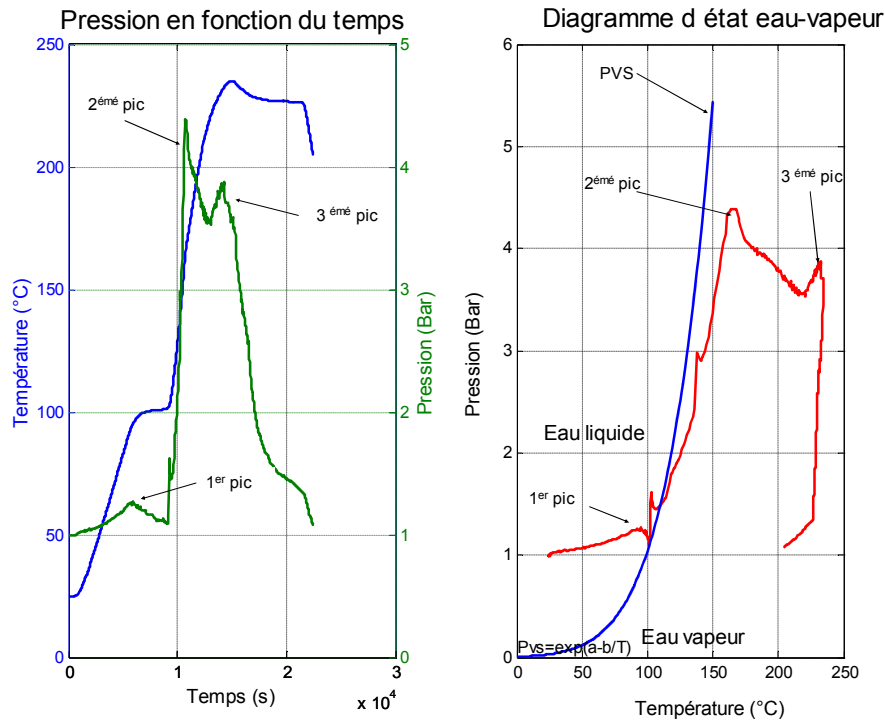


Fig.III. 26 : IDC sur du hêtre traité à 240°C - Epaisseur 25 mm - humidité 13%

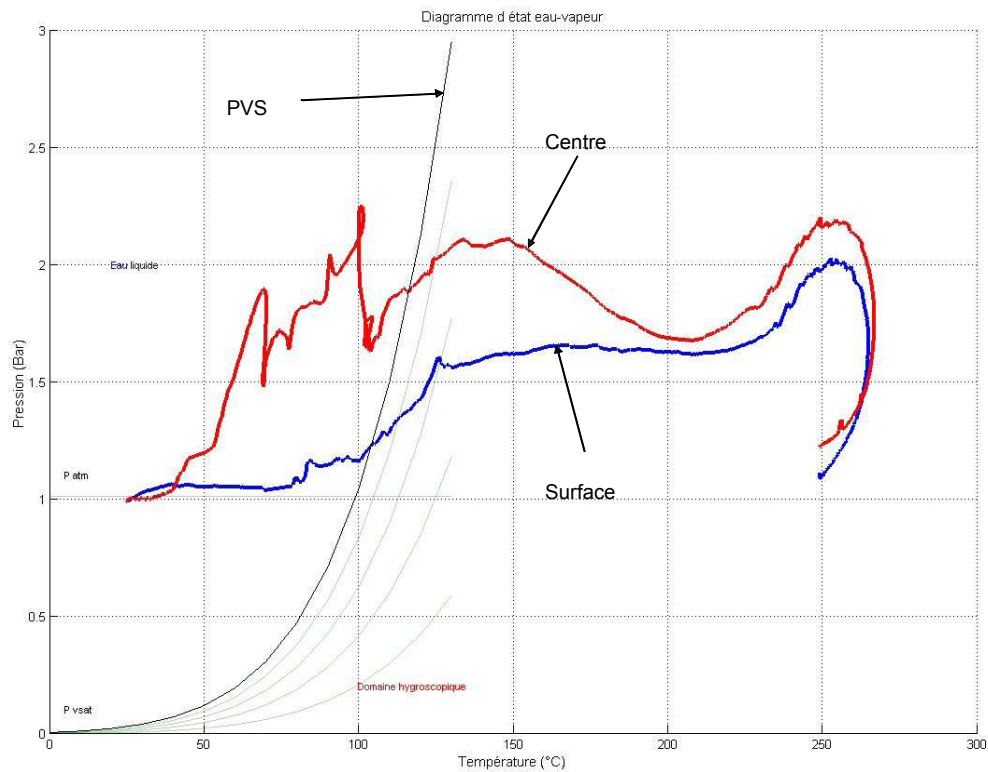


Fig.III. 27 : IDC réalisé à partir de la mesure de pression et température en deux points de l'échantillon (position centre et intermédiaire). Épaisseur 25 mm

III.7 - CARACTERISATION DU TRAITEMENT THERMIQUE DU BOIS DE HETRE PAR SPECTROMETRIE PROCHE INFRAROUGE (SPIR)

Les méthodes d'analyses chimiques présentent deux inconvénients :

- les temps d'analyse et les prix de revient sont élevés,
- les méthodes sont destructives.

Une des méthodes probablement la plus adaptable aux mesures rapides sur le bois est la spectrométrie en réflexion diffuse dans le proche infrarouge (SPIR) (

Fig.III. 28).

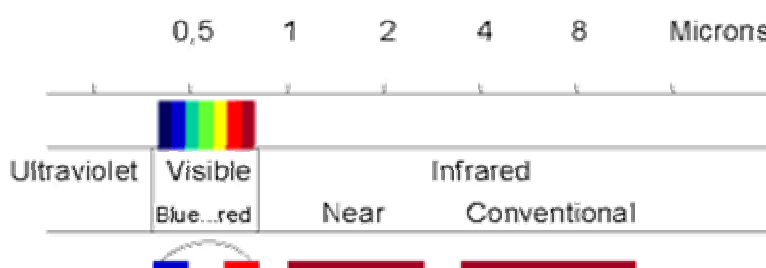


Fig.III. 28 : Domaine de longueur d'onde du proche infrarouge

C'est une méthode d'analyse rapide et non destructive qui est de plus en plus utilisée dans l'industrie agro-alimentaire, chimique, textile,... (Osborne, Fearn *et al.* 1993; Bertrand and Dufour 2000). Depuis ces dix dernières années, cette technologie a été utilisée dans les sciences du bois, essentiellement pour caractériser les teneurs en composés chimiques constitutifs du bois (lignine, cellulose, hémicelluloses, extractibles...) (Michell 1995; Schimleck, Wright *et al.* 1997; Gierlinger, Schwanninger *et al.* 2002). De récentes études ont montré que cette méthode pouvait également être calibrée pour déterminer certaines propriétés physiques (humidité, densité,...) et mécaniques du bois (Hoffmeyer and Pedersen 1995; Schimleck, Michell *et al.* 1999; Gindl and Teischinger 2002). Les résultats obtenus montrent que la SPIR peut être utilisée efficacement pour prédire les caractéristiques qui dépendent étroitement de la constitution chimique du bois (Rotharmel 2001; Baillères, Davrieux *et al.* 2002). C'est une méthode d'analyse quantitative et qualitative :

- quantitative quand elle permet de prédire la teneur en constituants chimiques (calibration)

- qualitative quand elle permet d'identifier un produit suivant son empreinte spectrale.

La présente étude porte sur l'analyse spectrale dans le proche infrarouge d'échantillons de bois massifs dans le but de construire un modèle mathématique permettant de prédire les traitements (i.e. températures et durées) appliqués au bois. Cette étude est construite sur l'hypothèse que la composition chimique des bois est modifiée en fonction du traitement appliqué. Si cette hypothèse est vraie, il est alors possible de caractériser les échantillons en fonction de leur empreinte spectrale (Hinterstoisser, Schwanninger *et al.* 2003).

III.7.1 - Principe de la spectrométrie infrarouge

La spectrométrie proche infrarouge est une méthode d'analyse dont le principe repose sur l'absorption de la lumière proche infrarouge par la matière organique. C'est une méthode de dosage indirecte, c'est-à-dire qu'un étalonnage de l'appareil est nécessaire pour déterminer la teneur d'un constituant donné. La SPIR s'intéresse aux molécules organiques, constituées d'atomes de Carbone, d'Oxygène, d'Hydrogène, d'Azote, ..., reliés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Elle ne dose pas directement un constituant mais le nombre de liaisons chimiques spécifiques du constituant (O-H pour l'eau, N-H pour les protéines, ...). Cette méthode d'analyse repose sur l'absorption sélective de la lumière par les composés chimiques. Quand un produit reçoit un rayon lumineux, une partie de ce rayon est absorbée (absorption) et une autre est réfléchie (réflexion). L'échantillon soumis à ces rayonnements absorbe donc une partie de l'énergie générée par ceux-ci. La partie réfléchie est mesurée par un spectromètre (Fig.III. 29). L'énergie d'une radiation est liée à une longueur d'onde ou à une fréquence par la relation.

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

Avec:

E = énergie ν = fréquence λ = longueur d'onde

h = constante de Planck c = vitesse de la lumière

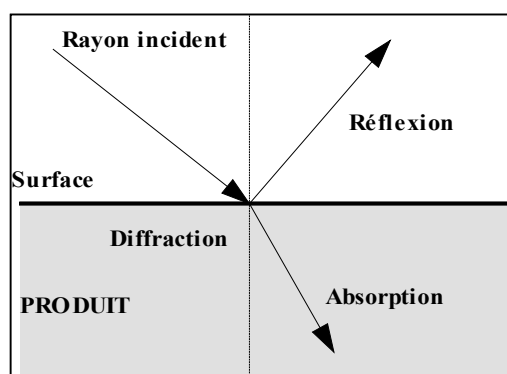


Fig.III. 29 : Réflexion et absorption d'une radiation lumineuse sur une surface plane (Birth et Hecht, 1987)

La SPIR dose les constituants qui sont présents en quantité suffisante et non les traces et le spectre d'absorption est caractérisé par le fait que :

- une liaison possède plusieurs bandes d'absorption dont une fondamentale qui se situe dans le moyen infrarouge et des bandes harmoniques dans le proche infrarouge.
- l'intensité des bandes diminue lorsque les longueurs d'onde décroissent.
- les bandes de toutes les liaisons chimiques se chevauchent.

Régions	Transitions caractéristiques	Echelle des longueurs d'onde (nm)
Proche infrarouge	Harmoniques Combinaisons	700-2500
Moyen infrarouge	Vibrations fondamentales	2500- 5×10^4
Lointain infrarouge	Rotations	5×10^4 - 10^6

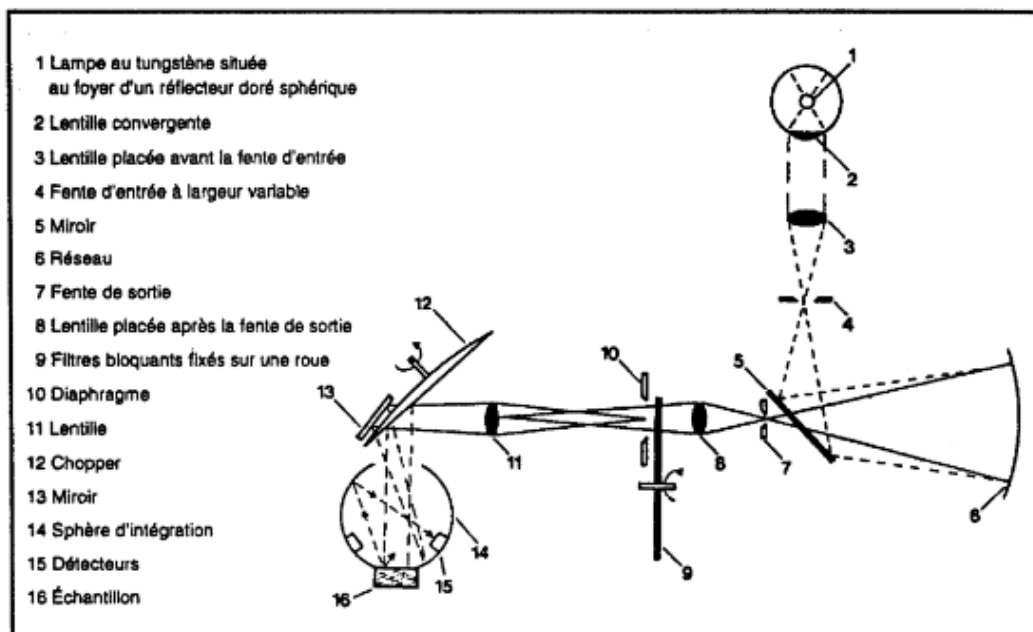
III.7.2 - L'appareillage

Tous les spectromètres dans le proche infrarouge se composent d'un bloc optique (**Fig.III. 30**) et d'un ordinateur. Le signal analogique issu du bloc optique est amplifié et numérisé via une carte électronique A/D⁷. Un ordinateur transforme ces informations en valeurs analytiques. Ses caractéristiques :

⁷ Carte A/D : analogique/digitale (numérique)

- lampe à filament de tungstène
- monochromateur à réseau holographique
- détecteurs au sulfure de plomb (PbS), placés à 45° du faisceau incident afin de diminuer l'effet des radiations spéculaires.
- gamme de longueurs d'onde : 400-2500 nm
- vitesse de balayage : 1.8 scans/sec
- précision sur les longueurs d'onde : ± 0.5 nm
- répétabilité des longueurs d'onde : ± 0.015 nm
- intervalle de donnée : 2.0 nm
- bande passante : 10 nm ± 1 nm
- gamme photométrique 3.5 Abs de 1100 à 2500 nm et 6.0 Abs de 400 à 1100 nm

Le spectromètre utilisé couvre la gamme 400 à 2500 nm, comprenant : le visible, le proche et milieu infrarouge.



Monochromateur : système à réseau holographique
(Source : BRAN + LUEBBE - InfraAlyzer 500)

Fig.III. 30 : Spectromètre proche infrarouge à réseau holographique

III.7.3 - Echantillonnage

Il est important de bien caractériser les différents facteurs qui influencent directement les mesures optiques, mais également les différentes sources de variations spectrales des échantillons. Ceci afin de s'assurer une bonne répétabilité des spectres et de construire une base de données prenant en compte la variabilité spectrale du produit à analyser. De telles précautions assurent de conserver une précision constante sur les résultats.

Cette étude s'appuiera d'une part sur des éprouvettes de faible épaisseur pour être sûr d'obtenir un traitement homogène dans la masse et d'autre part sur des pièces de forte épaisseur pour valider le modèle. Nous avons limité les effets de bord en retenant des largeurs d'éprouvettes au moins égales à 3 fois l'épaisseur.

Tab.III. 4 : Dimension des éprouvettes selon les trois directions L, R et T

	L (mm)	R (mm)	T (mm)	Nombre
Calibration	20	12	3	67
Prédiction	300	150	50	3

Les éprouvettes servant à édifier la base de données ont subi trois niveaux de températures (T : 200, 225 et 250°C) et deux durées de traitement (t : 1 et 8h), soit 6 essais au total (**Tab.III. 5**).

Tab.III. 5 : Identification des éprouvettes retenues pour l'étape de calibration. Le chiffre entre parenthèse correspond au nombre d'éprouvettes par traitement

T /t	1h	10h
200°C	H1 à H13 (13)	H35 à H46 (12)
225°C	H14 à H25 (12)	H47 à H56 (10)
250°C	H26 à H34 (9)	H57 à H67 (11)

Les échantillons de hêtre de forte épaisseur notés Nirs1_n, 2_n et 3_n ont été découpés virtuellement en 16 sections (notée n) de même épaisseur (3 mm) que les éprouvettes de calibration (**Fig.III. 31**). L'analyse portera sur 51 spectres. Afin de provoquer un gradient de dégradation significatif dans l'échantillon, nous avons volontairement appliqué un traitement agressif, c'est-à-dire une montée rapide en température. L'objectif est d'obtenir des spectres très différents qui

puissent expliquer l'historique du traitement thermique dans l'épaisseur de l'échantillon. L'étude se déroule en deux parties :

- Une première qui devra définir notre base de données (calibration). Cette opération s'appuie sur l'étude spectrale des éprouvettes de faible épaisseur ayant subi différents traitements thermiques (photo III.1).
- La deuxième partie, partie innovante de cette étude, a pour objectif de retracer l'historique du traitement thermique dans l'épaisseur d'un échantillon de forte section soumis à des conditions de chauffage extrêmes.

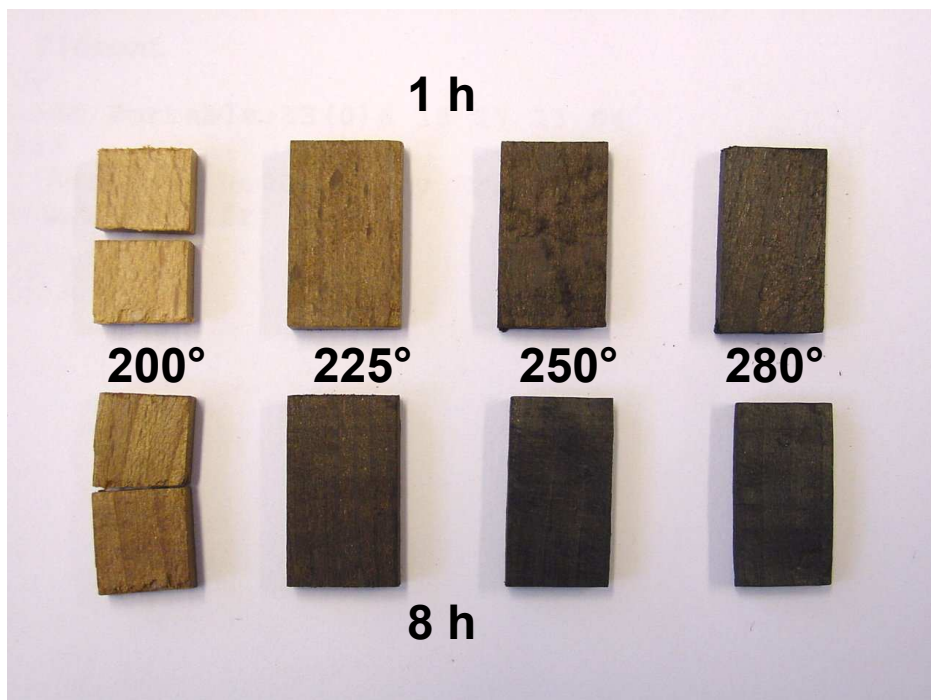


Photo III.1 : Evolution de la couleur des éprouvettes de hêtre en fonction du traitement thermique.

III.7.4 - La calibration

La démarche suivie pour établir la calibration se décompose en trois étapes :

- Acquisition des spectres, mesure de la répétabilité, construction de fichiers de spectres.
- Construction de la population de spectres, calcul des distances entre échantillons et définition de limites pour la population, sélection d'échantillons représentatifs de la population sur la base des distances calculées.

- iii. Constitution de fichiers contenant les valeurs de référence (analyses effectuées en laboratoire ou données paramétriques) et les données spectrales, pour les échantillons sélectionnés. Calcul des régressions, sur la base de longueurs d'ondes sélectionnées ou du spectre complet, entre les valeurs de référence et les données spectrales.

Les spectres des échantillons ont été acquis en réflectance diffuse sur bois en DCFA (Direct Contact Food Analyser). C'est-à-dire que l'échantillon est placé directement sur la fenêtre de mesure sans conditionnement au préalable. Les acquisitions ont été réalisées pour les longueurs d'ondes comprises entre 400 nm et 2500 nm (pas de 2 nm), sur un Foss 6500 (n° série 70100006). La séquence d'acquisition a été réalisée sur la base de 32 mesures de la céramique de référence puis 32 mesures de l'échantillon. Le spectre d'absorbance sous la forme : $\log(1/R) = f(\lambda \text{ nm})$ est obtenu par moyenne de ces mesures (1 étant la réflectance de la céramique et R la réflectance de l'échantillon pour chaque longueur d'onde).

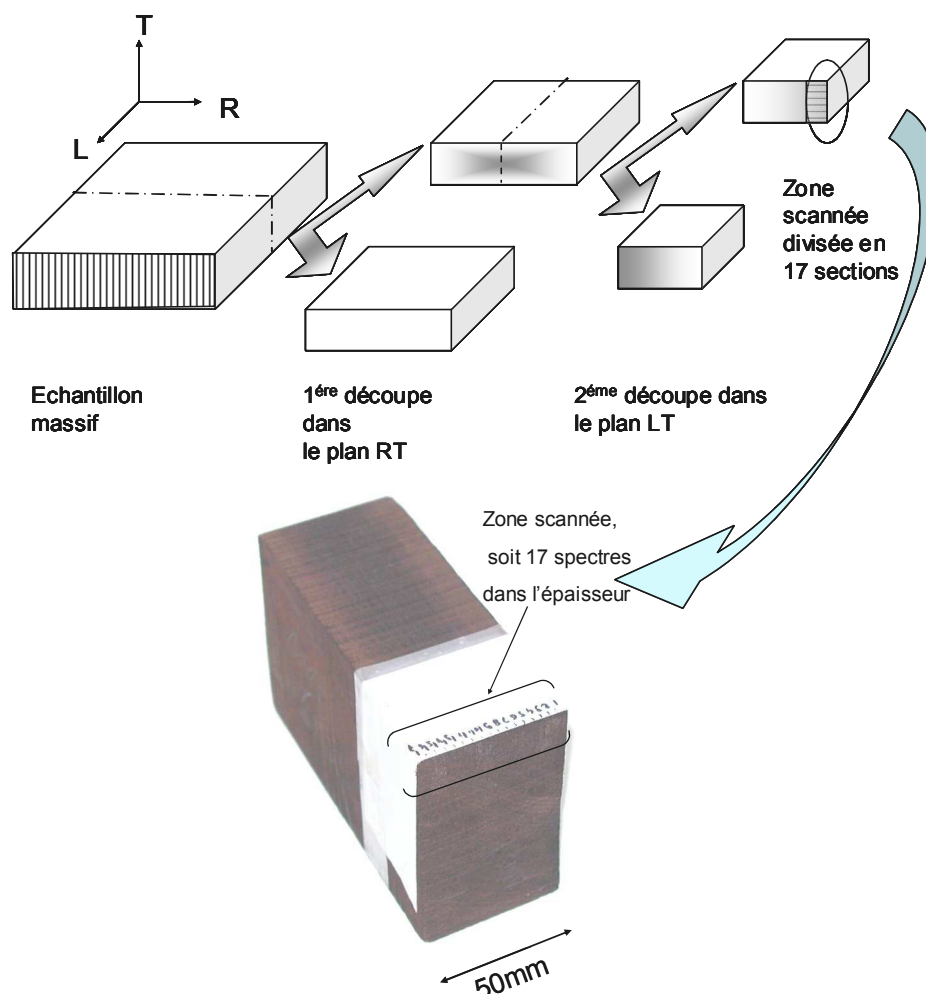


Fig.III. 31 : Préparation de l'échantillon de forte épaisseur en vue de l'analyse spectrale. Les lignes en pointillées représentent les zones de découpe. La photo montre le marquage des 17 sections dans le sens de l'épaisseur

Afin d'adapter la cellule de mesures du spectrophotomètre aux dimensions des éprouvettes, nous avons réduit la fenêtre de mesure 3 mm x 9 mm à l'aide d'un cache en papier aluminium (sensibilité au rayonnement réduite). Deux spectres sont acquis par échantillon (dans un délai de 1 heure), le spectre moyen est enregistré. Toutes les mesures spectrales ont été réalisées selon le plan RT.

III.7.4.a - Répétabilité de la mesure

Cette étude préalable permet d'estimer le bruit de fond et la faisabilité de l'expérience. Pour chaque longueur d'onde, la moyenne (\bar{x}) et l'écart type (s) des absorbances sont calculés, puis l'erreur quadratique moyenne est estimée : RMS (Root Mean Square)) (Osborne, Fearn *et al.* 1993).

$$\text{RMS}(i) = \sqrt{\frac{\sum_j^P (X_{ij} - \bar{X}_j)^2}{P}}$$

avec

$$\bar{X}_j = \frac{1}{n} \sum_i^n X_{ij}$$

X_j : moyenne de l'absorbance pour la longueur d'onde j .

n : le nombre de spectres comparés (i varie de 1 à n).

P : nombre de longueurs d'onde (j varie de 1 à P).

X_{ij} : valeur d'absorbance du $i^{\text{ème}}$ spectre pour la longueur d'onde j .

Ces tests sont conduits sur trois échantillons ayant subi trois traitements différents : 200°/1h, 225°/8h et 250°/8h. Six spectres sont acquis pour chaque échantillon. On calcule pour chaque longueur d'onde la moyenne (\bar{x}) et l'écart type (s) des absorbances pour 32 spectres de la référence, puis on estime l'erreur quadratique moyenne, ce qui permet de connaître la répétabilité de la mesure et de définir le nombre de sous échantillons à réaliser en routine.

Les valeurs de moyennes de RMS observées sont :

- 234 μabs pour l'échantillon traitée 1 heure à 200°C,
- 52 μabs pour l'échantillon traité 8 heures à 225°C,
- 75 μabs pour l'échantillon traité 8 heures à 250°C.

Ces valeurs, nettement inférieures aux spécifications du constructeur (300 μabs) permettent de conclure à une parfaite répétabilité de la mesure.

III.7.4.b - Analyse des spectres

L'allure générale des spectres sous la forme de $\log(1/R)$ est sensiblement différente selon le traitement appliqué. Les différences (**Fig.III. 32**) les plus significatives (intensité et bandes d'absorption différentes) se situent pour les longueurs d'onde du visible (400 nm à 800 nm). Des différences sont également visibles pour certaines longueurs d'ondes du proche infrarouge (Osborne, Fearn *et al.* 1993; Michell 1995) :

- 1368 nm étirements et déformations des liaisons C-H des CH_2 .
- 1450 nm étirements et déformations des liaisons O-H de l'eau.
- 1460 nm étirements des liaisons N-H des CONH_2
- 1608 nm étirements des liaisons C-H des $=\text{CH}_2$
- 1680 nm étirements des liaisons C-H des aromatiques
- 1782 nm étirement des liaisons C-H de la cellulose
- 1940 nm bande de combinaison des liaisons O-H de l'eau
- 2268 nm bande de combinaison des liaisons C-O de la cellulose.
- 2386 nm étirement et déformation des liaisons C-O des R-OH

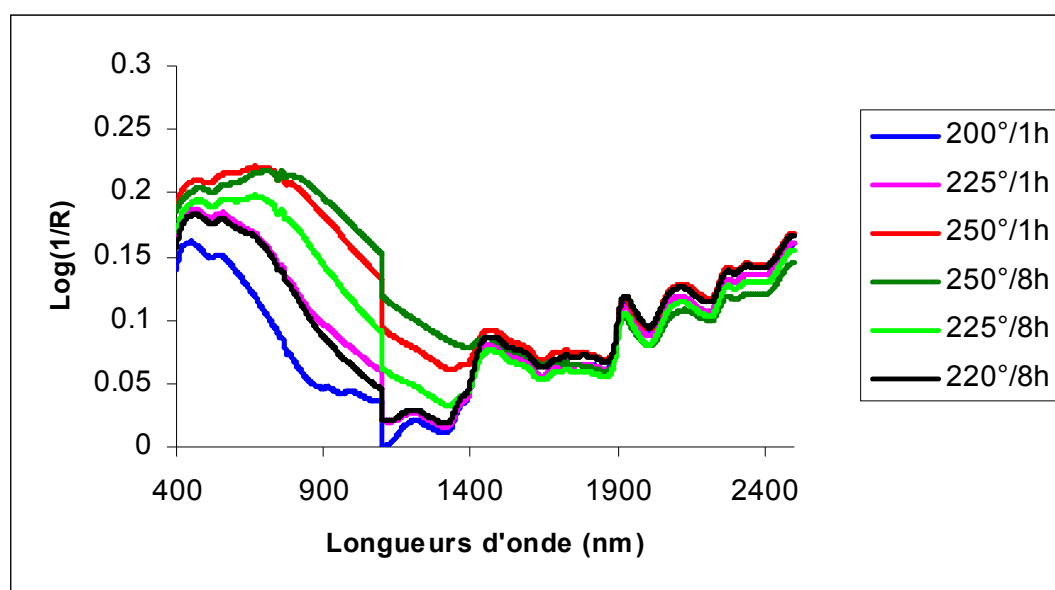


Fig.III. 32 : Spectres moyens des éprouvettes pour chaque traitement. La rupture correspond à un changement de plage de réponse du détecteur entre le « visible / très proche infrarouge » et le proche infrarouge

Les longueurs d'ondes du visible, associées à la couleur des échantillons sont écartées pour la suite de cette étude. En effet, nous recherchons ici des longueurs d'ondes discriminantes directement associées à la composition chimique des échantillons et non à la couleur, ce qui

n'écarter pas la présence possible de réaction chimique dans le visible. Les bandes d'absorption [1400 nm-1460nm] et [1850nm-1980nm] dues aux molécules d'eau sont également retirées de l'étude afin de tester le pouvoir discriminant en s'affranchissant des différences de teneurs en eau, différences visibles à 1880 nm (**Fig.III. 33**).

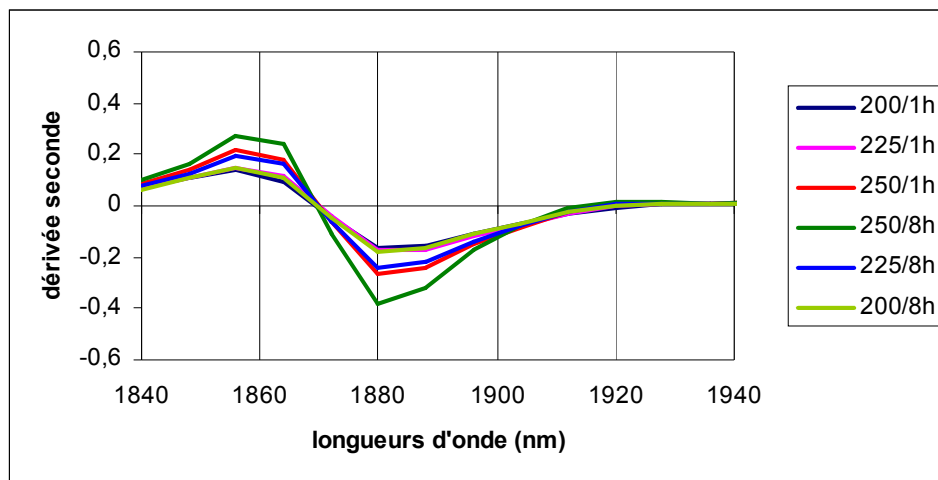


Fig.III. 33 : Bandes principales d'absorption de l'eau pour les spectres moyens des éprouvettes. Spectres en dérivée seconde de $\log(1/R)$

L'utilisation des dérivées calculées à partir des spectres ($\log(1/R)$) permet de résoudre deux problèmes de bases des spectres proche infrarouge :

- le chevauchement des pics
- les grandes variations de ligne de base

Le calcul de la dérivée du spectre permet de mieux comprendre le chevauchement des pics. En calculant la dérivée seconde (Faix 1992; Meder, Gallagher *et al.* 1994), on met en évidence la séparation des pics qui se chevauchent et l'on corrige les changements de ligne de base. La dérivée première corrige dans une moindre mesure ces deux effets. Les dérivées d'ordre supérieur corrigent également ces phénomènes et résolvent de façon plus prononcée l'effet de chevauchement des pics, mais elles sont plus sensibles au bruit et génèrent des artefacts.

III.7.4.c - Analyse en composantes principales (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP) est une technique mathématique permettant de décrire des données contenues dans un tableau « individus – caractères numériques ». C'est-à-dire que n individus sont décrits par p caractères. Le principe est de créer de nouvelles

variables (combinaisons linéaires des p caractères) non corrélées entre elles et d'expliquer au mieux la variance totale des n individus. Chaque spectre est exprimé de la manière suivante :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + \dots b_iX_i + b_pX_p$$

- b_0 : terme constant

- b : coefficient des vecteurs propres

- X_i : mesure de l'absorption à la longueur d'onde λ_i

Le pourcentage de variance décroît de la 1^{ère} à la $n^{\text{ème}}$ composante. Dans cette étude, le nombre de variables (données spectrales) est important (>170) et ces variables sont corrélées entre elles. Il faut donc extraire une information pertinente. Dans ce but, une Analyse en Composantes Principales (ACP) est réalisée sur la matrice des données spectrales centrées. La distance H de Mahalanobis (Williams and Norris 1990) au spectre moyen est calculée, à partir des composantes principales (CP) pour chaque spectre. Ainsi une distance $H > 3$ pour un échantillon correspond à une probabilité < 0.001 d'appartenir à la population (distribution de Hoetlling).

L'ACP conduite sur la base des dérivées secondes des spectres, pour les longueurs du proche infrarouge, sans les bandes de l'eau, permet de retenir 16 CP pour décrire la population de spectres. Ces 16 CP expliquent 99.5% de la variabilité totale du nuage de point. Les quatre premières CP expliquent 90.9 % (respectivement 70.3%, 9.3%, 7.1% et 4.25%) de l'inertie du nuage de spectres. Un spectre (éch. 47, 225°C/8h,) présente une distance H nettement > 3 . Cet échantillon (47) présente une distance $H = 3.4$ quand il est comparé uniquement au spectre moyen de son propre groupe. Cet échantillon est écarté de l'analyse et une ACP est réalisée sur la base des 66 éprouvettes restantes. Les quatre premières CP expliquent 91.33 % (respectivement 72.6%, 8.6%, 6.4% et 3.7%) de l'inertie du nuage de spectres. La représentation des éprouvettes selon le premier plan principal permet de séparer les traitements, excepté pour les échantillons traités à 225°C pendant 1 heure et ceux traités à 200°C pendant 8 heures (Fig.III. 34). Ce qui laisserait penser que pour ces derniers, les modifications chimiques sont très proches. Pour appuyer ces résultats, nous avons simulé, à partir du modèle de pyrolyse proposé dans le chapitre II, la perte de masse d'une micro-particule de bois soumise à ces températures. Les résultats sont donnés dans la **Fig.III. 35**. En fin de traitement, les courbes « 225°/1h et 200°/8h » présentent la même asymptote horizontale alors que la courbe « 250°/1h. » présente une vitesse et un taux de dégradation supérieurs aux deux autres. Les modifications chimiques étant fonction du taux de dégradation du bois, la similitude entre les couples 225°/1h et 200°/8h semble logique. Des échantillons d'épicéa ($X_{ini} = 19\%$) traité à

440K durant 48 heures ont été analysés par SPIR (Hinterstoisser, Schwanninger *et al.* 2003). Les résultats ne montrent aucune différence significative jusqu'à 9 H de traitement. Entre 18 heures et 48 heures se produiraient les principales modifications chimiques. Ces résultats montrent que le couple temps/température est très important (Permadi 2000).

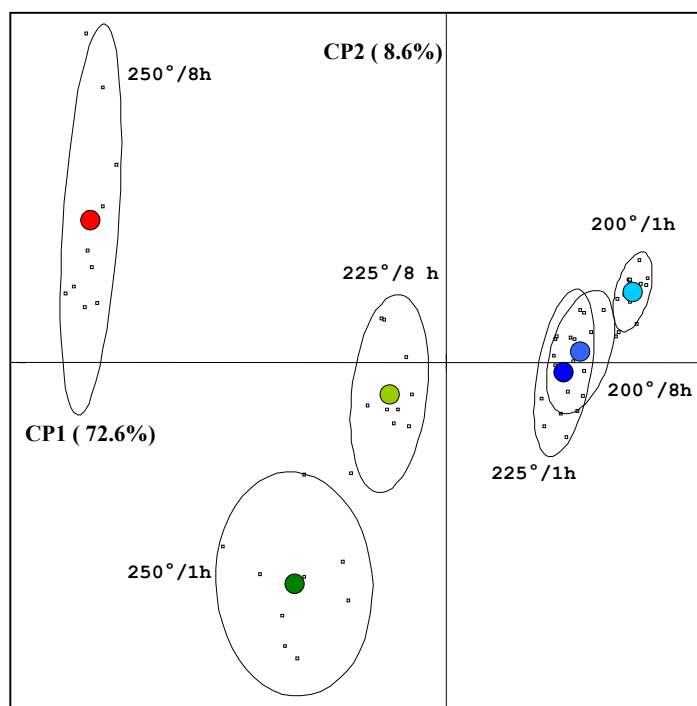


Fig.III. 34 : Répartition des 66 échantillons selon les deux premiers axes principaux (ellipses de confiance à 95%). Deux groupes sont très proches : 200°/ 8h et 225°/ 1h

III.7.4.d - Analyse Factorielle Discriminante (AFD)

L'AFD permet de mettre en évidence les liaisons existantes entre un caractère qualitatif (appartenance à un groupe) et un ensemble de caractères explicatifs quantitatifs. L'AFD répond à deux objectifs : séparer au mieux les groupes d'individus et affecter de nouveaux individus au groupe dont ils sont les plus proches. L'approche consiste à calculer des axes factoriels de façon à maximiser la variance inter-groupes et à minimiser la variance intra-groupes. Dans le cas des données spectrales, les variables sont redondantes et une inversion de la matrice de variance-covariance, nécessaire pour le calcul des fonctions discriminantes, est impossible. La solution consiste à remplacer, dans l'AFD, les données spectrales par les CP extraites de l'ACP et associées à des valeurs propres non nulles. Le choix des CP à introduire dans l'AFD est

réalisé selon une procédure pas à pas afin de sélectionner les CP présentant le meilleur pouvoir discriminant. A chaque étape, la variable (CP) maximisant la distance de Mahalanobis inter-groupes est introduite dans le modèle. Cette approche a été appliquée à partir de dix CP extraites des données spectrales, après élimination des segments de longueurs d'onde [1400 nm et 1470 nm] et [1850 nm – 1980 nm], ce qui élimine ainsi l'influence des bandes d'absorption dues aux liaisons H-OH de l'eau sur la discrimination des échantillons (aucun conditionnement des échantillons n'ayant été retenu). La **Fig.III. 36** représente la première fonction. Chaque groupe est bien disposé dans une logique de séparation. Cette analyse confirme la bonne homogénéité du traitement thermique appliqué sur ces éprouvettes de petites dimensions. Cette calibration doit maintenant nous servir à retracer l'histoire thermique d'échantillons de fortes épaisseurs traités à haute température.

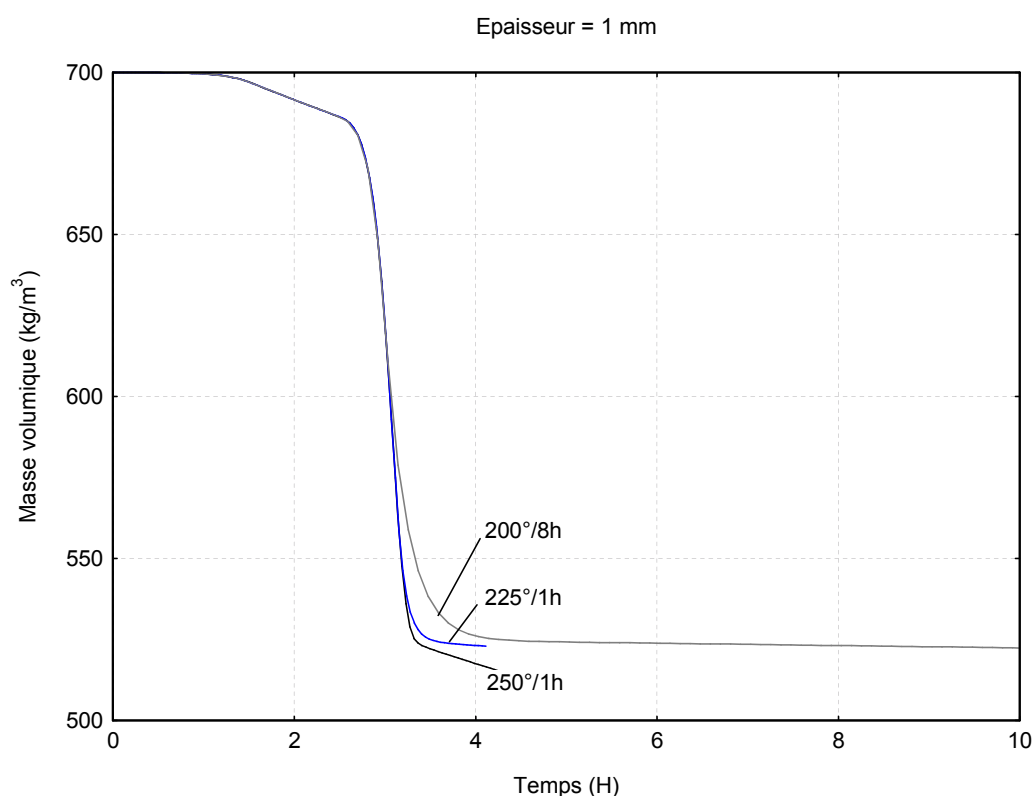


Fig.III. 35 : Evolution de la masse volumique pour une micro-particule de bois (épaisseur = 1mm) soumises respectivement à 200° / 8h ; 225° / 1h et 250°/1h. valeurs calculées

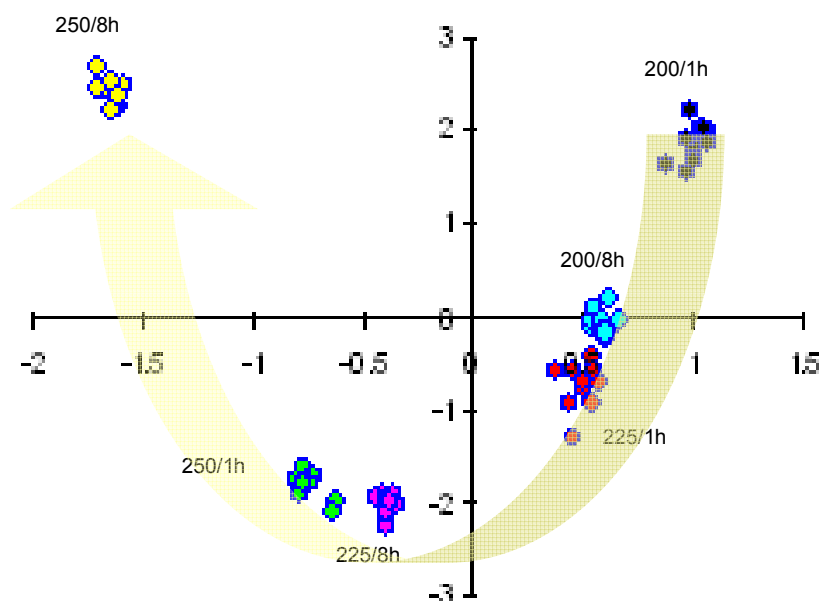


Fig.III. 36 : Coordonnées des individus pour les deux premiers plans discriminants. La flèche représente le taux de dégradation croissant en fonction du traitement.

III.7.5 - Prédiction / affectation des spectres des pièces de bois de forte épaisseur

L'objectif de cette étude est de mettre en évidence les notions d'homogénéité ou d'hétérogénéité du traitement au sein de chaque pièce de bois. Nous avons pour cela appliqué sur trois échantillons de forte épaisseur (50 mm) notés NIRS 1, 2 et 3 différentes consignes de chauffe de façon à créer un gradient de dégradation dans l'épaisseur. Les courbes de températures en différentes positions en fonction du temps sont données dans la Fig.III. 37. On observe que pour les pièces Nirs 1 et 2, les températures à cœur et en surface s'inversent avec des valeurs maximales proche de 300°C. La pièce Nirs 3 a subi des conditions de chauffe douces afin de mieux contrôler la température interne. Ces essais montrent combien la maîtrise de la répartition énergétique est cruciale et qu'il est difficile de contrôler les températures dans le bois, principalement à cause des phénomènes exothermiques. C'est alors l'emballement thermique qui conduit rapidement à des brûlures à cœur.

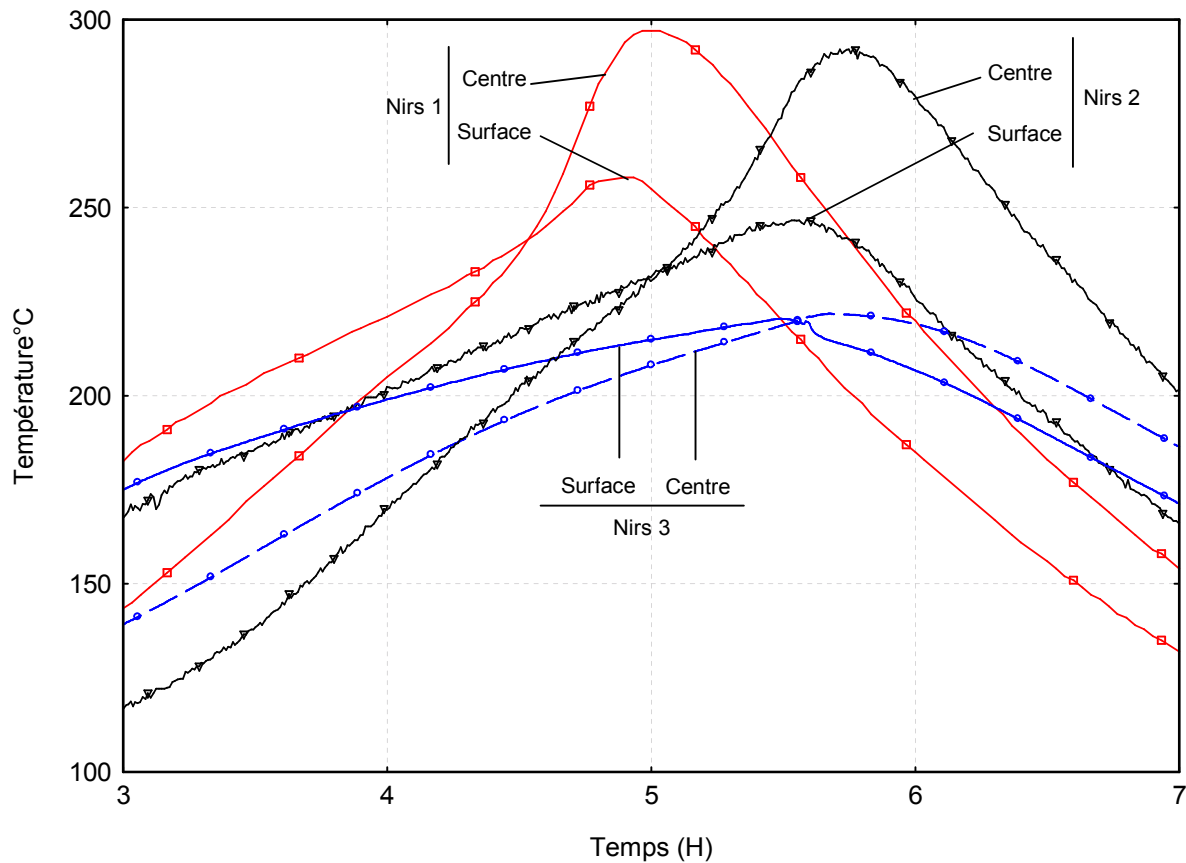


Fig.III. 37 : Evolution des températures pour chacune des pièces de bois (50 mm d'épaisseur) soumises à l'analyse spectrale

III.7.5.a - ACP de l'ensemble des échantillons de bois

Une ACP est réalisée sur les données spectrales des 66 éprouvettes et des 51 spectres pris sur les trois pièces de bois (3 x 17), soit au total 117 spectres.

La représentation des différents spectres (Fig.III. 38) selon le premier plan principal met en évidence :

- une variabilité intra très importante pour les spectres de la pièce de bois Nirs2, et dans une moindre mesure pour la pièce Nirs3,
- une variabilité intra restreinte pour les spectres de la pièce Nirs1,
- une séparation, selon l'axe 1 (CP1), des spectres de la pièce Nirs3 et ceux des pièces Nirs2 et 1,
- une variabilité nettement plus grande des spectres collectés sur les pièces que celle observée pour les différents groupes d'éprouvettes (effet d'écrasement des ellipses de ces groupes).

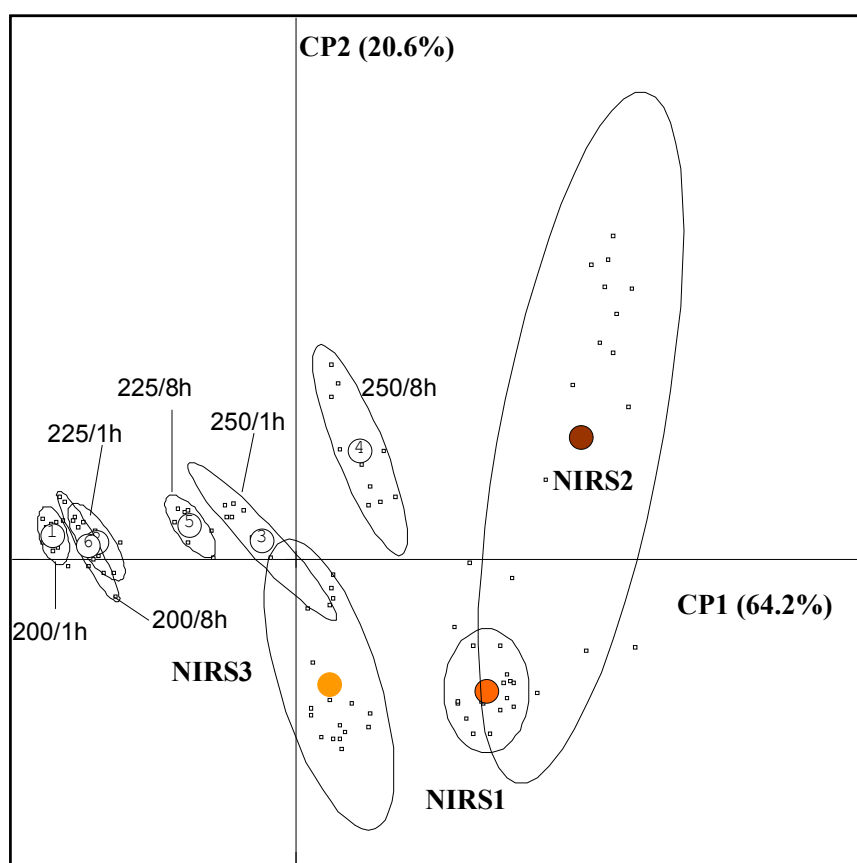


Fig.III. 38 : Répartitions des 117 échantillons selon les deux premiers axes principaux (ellipses de confiance à 95%)

L'éloignement prononcé, des spectres des différentes pièces, de la base définie par les éprouvettes de calibration peut avoir plusieurs origines :

- il ne s'agit pas d'échantillons issus de la même génératrice, et dans ce cas la variabilité intra arbre est importante,
- les traitements appliqués sont significativement différents de ceux appliqués aux éprouvettes de calibration

L'affectation des 51 spectres pris sur les pièces de bois en appliquant le modèle discriminant est la suivante (Tab III.6):

Tab.III. 6 : Affectation des 51 spectres aux différents groupes de calibration

Traitements	Groupes	Nbr Echantillons
250°/1h	3	24
250°/8h	4	14
225°/8h	5	13
Total		51

Les pièces sont donc réparties sur trois groupes correspondant à 250°/ 1 heure, 250°/ 8 heures et 225°/ 8h. Les affectations des spectres dans l'épaisseur de chaque pièce sont les suivantes :

Pièce 1 (réf : NIRS1)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3

Première ligne : numéro du spectre, deuxième ligne affectation

Pièce 2 (réf : NIRS2)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
3	3	3	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	3	3

Première ligne : numéro du spectre, deuxième ligne affectation

Pièce 3 (réf : NIRS3)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
4	4	4	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

Première ligne : numéro du spectre, deuxième ligne affectation

Les analyses spectrales montrent que le traitement n'a pas provoqué de différences significatives malgré des conditions de chauffe agressives. On notera que les spectres de la pièce 1 sont tous classés dans le groupe 3 correspondant à un traitement de 250°C/1h. Les spectres caractérisant la pièce de bois notée Nirs3 montrent une légère hétérogénéité dans le traitement. Seul les 4 premiers spectres proches de la surface s'apparentent à un traitement équivalent à 250°C pendant 8 heures alors que les autres spectres donnent un traitement équivalent à 225°C pendant 8 heures. Les analyses spectrales obtenues sur la pièce Nirs2 montre une parfaite symétrie du traitement, phénomène qui n'avait pu être observé sur les deux

autres essais. Les zones claires en périphérie et les zones sombres à cœur sont appréciables sur la photo III.2.

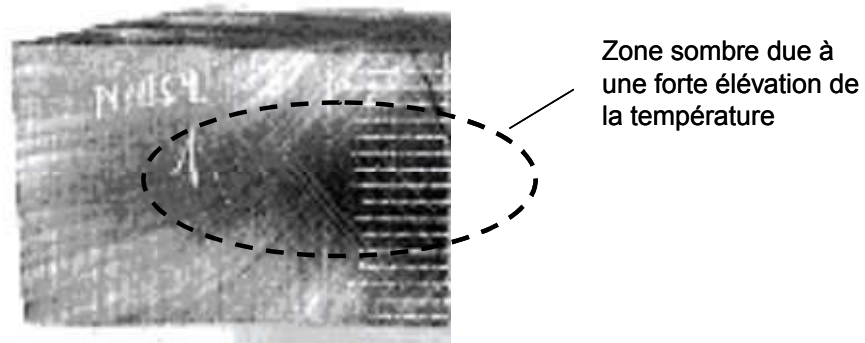


Photo III.2 : Pièce de bois de forte épaisseur (50 mm) traitée à 250°C. Deux zones, claire et sombre, témoignent de l'histoire thermique dans l'épaisseur : forte température au centre

III.7.5.b – Analyse discriminante

Suite aux résultats obtenus lors de l'ACP, nous connaissons dorénavant la répartition des 51 spectres par rapport aux différents groupes de calibration. Nous avons montré que ces spectres étaient relativement éloignés des spectres de calibration. Nous avons poursuivi cette étude en retenant uniquement l'éprouvette NIRS 2 pour laquelle une symétrie dans le traitement a été observée. Nous avons réalisé une régression PLS (Partiel Least Square) discriminante (Martens and Naes 1987). De la même façon que l'AFD, cette méthode permet de prédire l'appartenance à un groupe pré-défini. La Fig.III. 39 représente les coordonnées des 17 spectres (notés S_1 à S_{17}) par rapport aux axes formés par les groupes 3 et 4. Les résultats obtenus sur le set de calibration montre logiquement que les éprouvettes de calibration des groupes 1, 2, 5 et 6 ne sont pas séparés par les axes 3 et 4. Le nuage de points formé par les 17 spectres laisse apercevoir la symétrie, les spectres se déplaçant de l'axe 3 vers l'axe 4 à mesure de l'augmentation de la température.

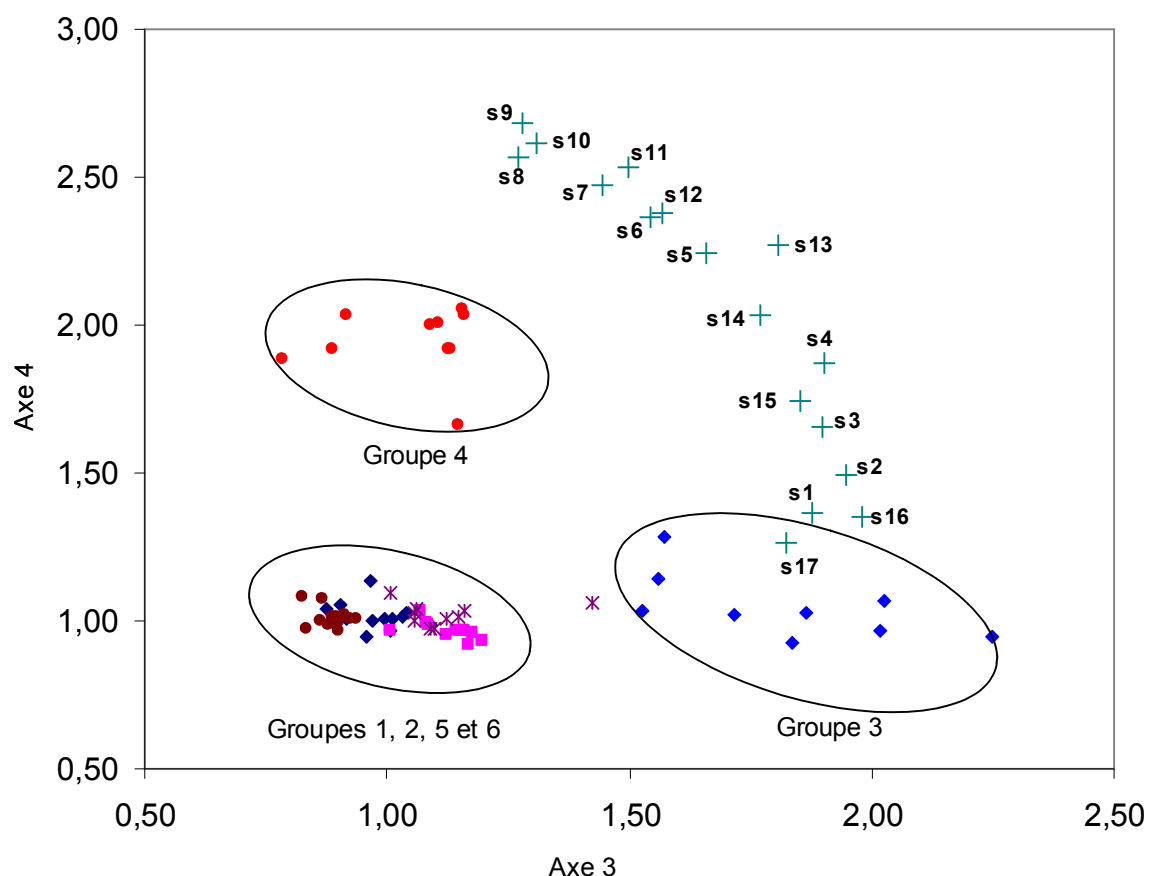


Fig.III. 39 : Positionnement des 17 spectres de la pièce de bois Nirs 2

III.7.6 - Synthèse

Les résultats présentés dans cette étude indiquent que la spectrométrie en réflexion diffuse dans le proche infrarouge (SPIR) est une technique adaptable aux mesures rapides sur le bois. Nous avons montré qu'il est possible d'une part de discriminer des échantillons de bois ayant subi différents traitements thermiques et d'autre part de retracer l'historique thermique d'une pièce de bois dans son épaisseur. Quand les résultats d'expériences réalisées dans une configuration d'étalonnage sont confrontés aux résultats obtenus sur une éprouvette de grande dimension, le défaut d'expériences d'étalonnage à des températures de l'ordre de 300°C se fait sentir. Des améliorations méthodologiques et métrologiques doivent alors être envisagées. Un travail important de caractérisation du matériel traité par haute température associée aux analyses chimiques est en cours de réalisation. Les résultats très attendus devraient permettre de valider très prochainement une des composantes originales de cette étude portant sur la prédiction de

l'évolution des composés du bois (cellulose, hémicelluloses et lignines) durant le traitement thermique.

CHAPITRE IV

Modélisation de la pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la macro-particule



NEWTON Isaac, anglais, 1642-1727

Illustre physicien, philosophe et, on l'oublie parfois, mathématicien renommé. Il étudia au Trinity College de Cambridge (Angleterre) où Barrow fut son professeur. La fin du 17^e siècle marque la fin de l'inquisition et il su allier les progrès de la science aux idées théologiques de son temps. Il décomposa la lumière blanche (1669) et fut le constructeur (1671) du télescope à réflexion, inventé par Gregory, bien supérieur, en qualité d'observation, à la lunette astronomique de Galilée. Newton étudia également les lois de la chaleur : on lui doit les lois de la thermodynamique. Auteur de la théorie de la gravitation universelle, Newton formule la loi selon laquelle les corps célestes s'attirent entre eux suivant une force d'intensité proportionnelle à leurs masses et inversement proportionnelle au carré de la distance qui les sépare. Devenu baronnet en 1705, il sera inhumé à l'abbaye de Westminster, aux côtés des rois d'Angleterre.

L'aube du calcul différentiel et intégral : en mathématiques, il étudia les travaux de Wallis et, poursuivant les travaux de Barrow, Newton peut être considéré, avec Leibniz, comme le père du calcul différentiel et intégral qu'il appela Méthode des fluxions. Les travaux de Newton sur les développements en série des fonctions usuelles débutent vers 1670, mais ses résultats seront édités beaucoup plus tard, certains même en 1736, après sa mort. Méthode de Newton, dite aussi de Newton-Raphson ou méthode des tangentes: Cette méthode porte sur la résolution approchée des équations numériques de la forme $f(x) = 0$ lorsque f s'avère dérivable au voisinage du zéro à chercher.

RAPHSON Joseph, anglais, 1648-1715

Travaux en calcul différentiel : il améliora la méthode des tangentes de Newton pour la recherche des valeurs approchées des solutions d'une équation numérique : méthode souvent dite de Newton-Raphson.

IV.1 - MODELISATION DE LA PYROLYSE MENAGEE DU BOIS A L'ECHELLE DE LA MACROPARTICULE

Durant la pyrolyse d'un échantillon de bois massif, il y a couplage entre les phénomènes physiques de transfert de matière et d'énergie, et les processus chimiques de dégradation thermique. La forte interaction entre les composantes physiques et chimiques rend difficile la compréhension des phénomènes de conversion thermochimique. Il est toutefois possible de décrire les différents événements chronologiques qui prennent place lors de la thermolyse du bois (Bonhke 1993) :

- transport d'énergie à la surface du solide par convection et rayonnement,
- conduction de la chaleur dans le solide,
- mouvement de l'eau liquide par capillarité et diffusion,
- évaporation de l'eau,
- migration de la vapeur d'eau par diffusion et convection (recondensation dans les zones froides ou sèches),
- réactions chimiques produisant des volatiles et un résidu solide inerte,
- convection des volatiles de l'intérieur du solide vers la surface,
- réactions secondaires catalysées par le solide,
- convection des volatiles vers les zones internes plus froides (accélérant le transfert de chaleur vers le centre) et recondensation.

Une représentation schématique des processus impliqués dans la pyrolyse ménagée du bois est donnée dans la

Fig.IV. 1. Durant ces cinq dernières décennies, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été entrepris pour mieux comprendre les mécanismes complexes mis en jeu lors de la dégradation thermique de la biomasse. Il faut remonter en 1946 (Bamford, Crank *et al.* 1946) pour voir apparaître le premier modèle mathématique permettant de comparer des données théoriques et expérimentales sur la combustion du bois. L'objectif de ce modèle est de pouvoir calculer les températures et les vitesses de réaction dans une pièce de bois (différentes épaisseurs : 0.95 à 5.08 cm) exposée de part et d'autre à une source de chaleur (flammes).

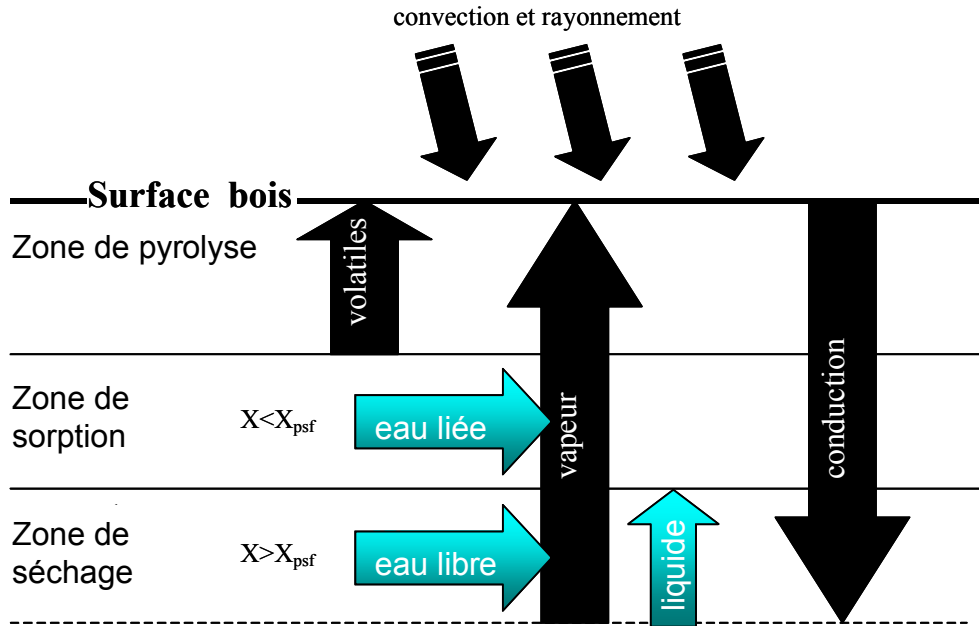


Fig.IV. 1 : Zones de séchage et de pyrolyse du bois (psf = point de saturation des fibres)

Ce modèle mono-dimensionnel comprend une équation de conduction de la chaleur dans lequel la pyrolyse est modélisée par une expression d'Arrhenius. Le profil de température dans le solide sera décrit par l'équation de Fourier incluant un terme source pour la chaleur de pyrolyse noté q :

$$\lambda \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - q \frac{\partial(\rho - \rho_{c,\infty})}{\partial t} = cp \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Eq.IV. 1}$$

Où λ , c et $\rho_{c,\infty}$ sont respectivement la conductivité thermique, la chaleur spécifique et la densité finale du charbon. La température T et la densité du bois ρ sont fonction du temps (t) et de la position (x). La vitesse de réaction est supposée suivre une loi d'Arrhenius du premier ordre.

$$-\frac{\partial(\rho - \rho_{c,\infty})}{\partial t} = (\rho - \rho_{c,\infty}) A \exp(-E / RT) \quad \text{Eq.IV. 2}$$

Avec E l'énergie d'activation de la pyrolyse, A le facteur de fréquence et R la constante des gaz parfaits. Estimant qu'il était difficile de mesurer les valeurs de E et A , les auteurs ont réalisé plusieurs calculs en faisant varier ces paramètres cinétiques jusqu'à ce que la température centrale (alors seule valeur expérimentale disponible) soit en adéquation avec les courbes expérimentales. Ils ont ensuite calculé les profils de température, de densité et de perte de

masse. Presque tous les modèles qui ont été proposés par la suite sont une extension ou une modification de ce modèle. Les phénomènes physiques ont pu être simulés mais en formulant bon nombre d'hypothèses : propriétés thermophysiques constantes, transport convectif de la chaleur négligé, phase gazeuse stationnaire, pas de transfert de masse dans la matrice poreuse, etc. Tinney (Tinney 1965) montre que plusieurs ordres de réaction et plusieurs “breakpoints” (changement de valeur des paramètres cinétiques) sont nécessaires pour obtenir une description satisfaisante des différents événements pyrolytiques. L'originalité de ses travaux repose sur la mesure de la pression interne et la mise en évidence d'une forte corrélation entre cette donnée, la température centrale et la structure de la matrice solide. L'auteur recommande la prise en compte de la diffusion gazeuse dans les calculs, résultats confirmés plus tard par Fredlund (Fredlund 1988). En 1972, Kung (Kung 1972) introduit la notion de variabilité des propriétés thermiques (chaleur spécifique et conductivité thermique). Il montrera que la chaleur de réaction est globalement endothermique n'excluant pas une exothermicité locale apparente (Thermal Runaway). Kansa, Perlee et Chaiken (Kansa, Perlee *et al.* 1977) seront les premiers à inclure les gradients de pression (Loi de Darcy) dans le milieu poreux. Ces schémas mono-réactionnels sont restés durant plusieurs années les modèles de référence pour un grand nombre d'auteurs. Depuis sont apparus de nouveaux modèles, plus complexes, incluant des schémas pluri-réactionnels, avec des réactions en parallèle, consécutives ou compétitives, tenant compte des réactions secondaires, de l'humidité initiale du bois et des déformations de la matrice solide (Melaen and Gronli 1997; Bryden, Ragland *et al.* 2002).

Généralement deux approches différentes sont utilisées dans la modélisation de la pyrolyse de la biomasse. La première consiste à prédire le comportement global du bois à partir de l'évolution de ses principaux constituants (Koufopoulos, Mashio *et al.* 1989) selon l'équation suivante :

$$\text{Bois} = \% \text{ cellulose} + \% \text{ lignine} + \% \text{ hémicelluloses}$$

Où (%) représente la contribution de chaque composé dans la composition du bois pour lesquels différents mécanismes réactionnels sont utilisés.

La deuxième méthode est une approche plus globale de la pyrolyse, en anglais « Lumped Parameter Approach ». Cette méthode consiste à classer les produits issus de la dégradation de la biomasse, considérée alors comme un seul élément homogène, en produits non condensables (goudrons), condensables (gaz) et solides (charbon). Le modèle de base s'appuie sur trois

réactions parallèles et compétitives (Shafizadeh and Chin 1977) (Turner and Mann 1981) (Nunn, Howard *et al.* 1985). La présence de réactions secondaires explique les phénomènes exothermiques (Di Blasi and Russo 1994(b); Gronli 1996) (**Fig.IV. 2**). Bien que cette méthode soit la plus utilisée, Nous ne l'avons pas retenue car un des objectifs principaux de notre étude est de prédire la décomposition thermique de chaque constituant du bois.

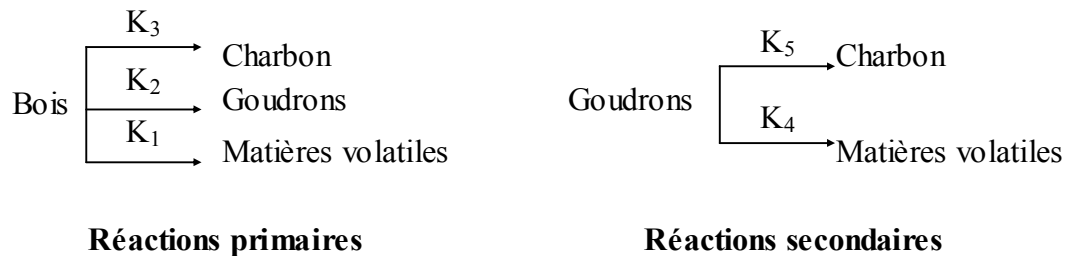
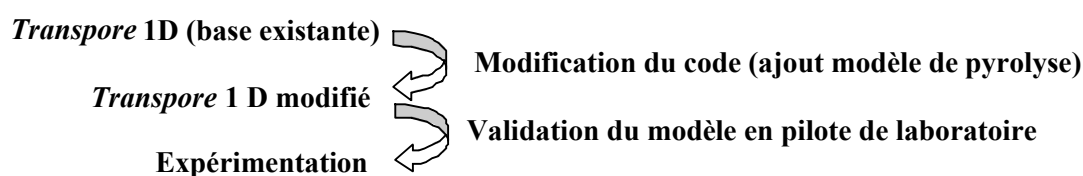


Fig.IV. 2 : Modèle réactionnel décrivant la dégradation thermique du bois selon la méthode globale

D'un point de vue fondamental, les modèles doivent permettre de décrire l'effet du traitement thermique sur le bois, de déterminer les mécanismes de contrôle, d'évaluer les interactions entre les phénomènes chimiques et physiques et identifier les caractéristiques du système utilisé lors de l'expérimentation. D'un point de vue pratique, ils devront orienter le scientifique dans le choix des paramètres du traitement et la conception du procédé de chauffage. Pour répondre en partie à ces objectifs, notre étude s'appuiera sur le code de simulation de séchage du bois nommé *TransPore* (TRANsferts couplés en milieux POREux) (Perré and Degiovanni 1990). Jusqu'à ces dernières années, les modèles de combustion ou de pyrolyse concernaient uniquement le bois sec. Aujourd'hui encore, peu de modèles prennent en compte l'évolution de l'humidité du bois, pourtant l'impact de cette variable sur les temps de réactions, l'évolution des températures ou encore les rendements en produits finaux est très important. Les quelques tentatives de modélisation du séchage lors de la pyrolyse du bois se sont appuyées sur des méthodes plus ou moins basiques : pas de prise en compte de la pression interne, séchage représenté par une loi d'Arrhenius (Chan, Kelbon *et al.* 1985; Glaister 1987), modèle algébrique applicable pour des températures et des humidités très strictes (Alves and Figueiredo 1989),... Ce n'est que ces dix dernières années avec le développement et l'avènement des méthodes numériques que l'on a vu apparaître des modèles de plus en plus précis et performants (Melaaen and Gronli 1997; Bryden 1998 ; Yuen 1998 ; Gronli 2000). Aujourd'hui, la stratégie numérique et la formulation très complète du code numérique *TransPore* permettent de réduire les temps de calcul, de bien décrire les phénomènes et d'être prédictif sur une large gamme de valeurs de paramètres. Cet outil adapté au matériau bois, mais

aussi, par simplification, à la plupart des autres milieux poreux sera pour la première fois formulé, de façon à reproduire les événements pyrolytiques se produisant lors de la décomposition thermique du bois durant la torréfaction. Partant de la base numérique existante, nous avons développé deux modules dialoguant avec le module général :

- Un module "Réactions" qui permet d'intégrer les réactions chimiques et leurs enthalpies durant le traitement thermique du bois.
- Un module "Conditions aux limites" qui permet d'injecter dans le moteur de calcul directement les conditions réelles du réacteur à partir des valeurs mesurées durant l'expérience. Tout défaut ou accident de régulation du four est ainsi pris automatiquement en considération lors de la simulation numérique. Le schéma suivant résume la stratégie adoptée :



Ces modifications permettront de calculer les profils de quatre variables ; 1) champ de température, 2) champ de pression, 3) champ de densité et 4) champ d'humidité.

IV.2 - CODE NUMERIQUE DE SIMULATION DE SECHAGE *TRANSPORE* (TRANSferts couplés en milieux POREux)

La construction d'un modèle implique généralement cinq étapes fondamentales : le choix de la physique mis en jeu, la formulation mathématique décrivant le processus, la résolution numérique des équations différentielles, la détermination des données sources et enfin la validation du modèle par l'expérimentation. Dans sa version 1-D, le code *TransPore* n'est pas unique comme le précise son auteur (Perré 1992), plusieurs travaux ont utilisé une formulation analogue. Cependant la prise en compte de l'effet de la pression gazeuse interne permet à cet outil numérique de présenter des résultats en configuration de transferts intenses et peut servir à un large éventail de conditions et de matériaux (béton cellulaire, bois, papier,...). Durant ces deux dernières décennies, Perré et Turner ont été très actifs dans ce domaine. Aujourd'hui, le résultat de leur collaboration est la publication de nombreux articles (Perré and Turner 1996; Turner and Perré 1996; Perré and Turner 1999; Perré and Turner 1999; Perré, Turner *et al.*

1999; Perré and Turner 2001; Perré and Turner 2001; Turner 2001) et l'élaboration d'une version très performante de *TransPore* (précision, rapidité, fiabilité, modularité) qui placent ce code numérique parmi les plus performants du moment. Sa souplesse d'utilisation en fait un outil tout à fait propice à l'étude du traitement thermique sachant qu'à terme, l'acquis pourra être transféré facilement dans les versions 2-D et 3-D.

IV.2.1 - Mise en équation des phénomènes de transfert

Certaines grandeurs physiques restent invariantes au cours d'une transformation dans un système donné. Chaque invariance détermine une loi de conservation : cette loi se traduit par une équation mathématique reliant entre elles différentes grandeurs caractéristiques du système. Ces équations macroscopiques qui gouvernent les phénomènes de transfert de chaleur et de matière en milieu poreux sont maintenant bien connues (Whitaker 1977). Le principe est le suivant : les lois classiques de conservation sont écrites pour chaque constituant (eau, gaz, solide) au niveau microscopique, puis intégrées sur un volume élémentaire représentatif (VER) de l'échelle macroscopique. Cette démarche ne peut aboutir qu'en faisant des simplifications ou des hypothèses plus ou moins justifiées sur les termes inconnus qui ne peuvent être atteints par une vue macroscopique. Les lois de conservation pouvant s'appliquer à chacune des trois phases constituant le milieu poreux sont résumées ci-après. Nous mentionnerons chaque nouvelle modification apportée au code d'origine (Perré and Degiovanni 1990). Durant la pyrolyse, des retraits se produisent dans le bois. Ils ne seront pas pris en compte dans ce modèle.

IV.2.1.a - Bilans massiques

Dans les bilans de masse, les quantités ρ_i , $\langle \dot{m}_i \rangle$, \bar{u}_i et ε_i désignent respectivement la masse volumique moyenne de la phase i , le taux de changement de phase, la vitesse moyenne et la fraction volumique du composant i .

Pour la phase solide :

Lors de la pyrolyse, une partie du solide initial est consommée avec formation de charbon $\langle \dot{m}_c \rangle$. Dans sa version initiale, *TransPore* ne prend pas en compte cette phase. Les réactions chimiques décrivant la décomposition thermique du bois sont rappelées dans le **Tab.IV. 2**.

$$\rho_s \frac{\partial \varepsilon_s}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_s \bar{u}_s) = - \sum_i \langle \dot{m}_{o_i} \rangle - \langle \dot{m}_c \rangle \quad \text{Eq.IV. 3}$$

Pour la phase liquide :

$$\rho_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_l \bar{u}_l) = - \langle \dot{m}_l \rangle \quad \text{Eq.IV. 4}$$

Le premier terme tient compte de l'accumulation, le second terme de la vélocité et le troisième terme du taux de changement de phase, c'est-à-dire la masse de liquide qui s'évapore ou qui se condense par unité de temps et de volume. Les mouvements convectifs du liquide et du gaz en milieu non saturé seront décrits par les lois de Darcy généralisées.

$$\bar{u}_\ell = - \frac{\bar{K}_\ell \bar{k}_\ell}{\mu_\ell} \frac{\partial}{\partial x} \langle P_l \rangle^l \quad \text{Eq.IV. 5}$$

avec \bar{K}_ℓ et \bar{k}_ℓ , μ_ℓ respectivement la perméabilité intrinsèque, la perméabilité relative et la viscosité dynamique pour la phase liquide. $\langle P_l \rangle^l$ est la pression du liquide reliée à la pression gazeuse P_g par l'intermédiaire de la pression capillaire P_c .

$$\langle P_l \rangle^l = \langle P_g \rangle^g - P_c \quad \text{Eq.IV. 6}$$

Pour l'eau liée :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_b}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_b \bar{u}_b) = \langle \dot{m}_b \rangle \quad \text{Eq.IV. 7}$$

Où $\langle \dot{m}_b \rangle$ représente la quantité d'eau liée adsorbée ou désorbée. La modélisation du flux d'eau liée sera exprimée simplement par la relation phénoménologique suivante :

$$\bar{u}_b = - \bar{D}_b \nabla \left(\frac{\bar{\rho}_b}{\bar{\rho}} \right) \quad \text{Eq.IV. 8}$$

Avec $\bar{\rho}$ la masse volumique de la matrice cellulosique et \bar{D}_b la diffusivité de l'eau liée.

Pour la phase gazeuse :

A l'origine, la phase gazeuse est composée de deux constituants : air sec et vapeur d'eau.

$$\frac{\partial \bar{\rho}_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_g \bar{u}_g) = \langle \dot{m} \rangle + \langle \dot{m}_b \rangle \quad \text{Eq.IV. 9}$$

Avec :

$$\bar{\rho}_g \bar{u}_g = - \bar{\rho}_g \bar{u}_g - \bar{\rho}_g \bar{D}_{eff} \nabla \left(\frac{\bar{q}_g}{\bar{q}_g} \right) \quad \text{Eq.IV. 10}$$

Ainsi l'équation relative à la vapeur d'eau seule peut s'écrire :

$$\frac{\partial \bar{\rho}_v}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_g \bar{u}_v) = \langle \dot{m} \rangle + \langle \dot{m}_b \rangle \quad \text{Eq.IV. 11}$$

Or durant la pyrolyse, il y a production de composés organiques gazeux qui sont sources de moles de gaz produites. En supposant que le mélange gazeux est parfaitement homogène et que Darcy est prépondérant, on peut émettre les hypothèses suivantes :

- La diffusion des composés organiques dans l'air est nulle.
- La vitesse des composés organiques est égale à celle de l'air.

L'équation relative à la phase gazeuse organique peut alors s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_{o_i}) + \nabla \cdot (\bar{\rho}_{o_i} \bar{u}_a) = \langle \dot{m} \rangle + \langle \dot{m}_b \rangle + \sum_i \langle \dot{m}_{o_i} \rangle \quad \text{Eq.IV. 12}$$

Avec $\langle \dot{m}_{o_i} \rangle$ égal à la production de gaz et i le nombre d'espèces gazeuses. Le modèle de pyrolyse retenu dans le chapitre II laisse apparaître la formation de quatre espèces gazeuses qui pourront être différenciées. Dans un premier temps, nous supposons qu'elles sont représentées par une seule espèce : le dioxyde de carbone (CO₂). Le calcul du nombre de moles produites rajoutées aux moles d'air sera réalisé à partir de cette molécule.

L'équation générale s'écrit :

$$\rho_g \frac{\partial \varepsilon_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\bar{\rho}_g \bar{u}_g) = \langle \dot{m} \rangle + \langle \dot{m}_b \rangle + \sum_i \langle \dot{m}_{o_i} \rangle \quad \text{Eq.IV. 13}$$

avec «_g» représentant l'air sec, la vapeur d'eau et les composés organiques.

Les mouvements convectifs du gaz sont donnés par :

$$\bar{u}_g = -\frac{\bar{K}_g \bar{k}_g}{\mu_g} \frac{\partial}{\partial x} \langle P_g \rangle^g \quad \text{Eq.IV. 14}$$

avec \bar{K}_g et \bar{k}_g , μ_g respectivement la perméabilité intrinsèque, la perméabilité relative et la viscosité dynamique pour la phase gazeuse.

IV.2.1.b - Bilan énergétique

Le bilan d'enthalpie permettant d'obtenir l'équation déterminant la température moyenne s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\bar{\rho} \bar{h}) + \nabla \cdot (\bar{\rho} \bar{U} \bar{h}) = \nabla \cdot (\bar{\lambda}_{eff} \nabla \bar{T}) \quad \text{Eq.IV. 15}$$

Dans l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local entre la matrice solide et le mélange gazeux, la conservation de l'énergie est donnée par une équation unique :

$$\begin{aligned} & \left(\langle \rho_s \rangle C_{p,s} + \langle \rho_l \rangle C_{p,l} + \langle \rho_b \rangle C_{p,l} + \varepsilon_g \langle \rho_g \rangle^g C_{p,g} \right) \frac{\partial \bar{T}}{\partial t} \\ & + \left(\langle \rho_l v_l \rangle C_{p,l} + \langle \rho_b v_b \rangle C_{p,l} + \langle \rho_g v_g \rangle C_{p,g} \right) \nabla \bar{T} \\ & = \nabla \cdot (\bar{\lambda}_{eff} \nabla \bar{T}) + \nabla \cdot (\bar{\rho}_b \bar{v}_b (h_s) - \Delta h_v (\langle \dot{m} \rangle + \langle \dot{m}_b \rangle)) - h_s \langle \dot{m}_b \rangle - \sum_i \Delta H_{R_i} \end{aligned} \quad \text{Eq.IV. 16}$$

Le premier terme représente la capacité thermique moyenne du milieu (accumulation d'énergie). Le second terme concerne le transport de chaleur par convection et par diffusion dû au flux de migration d'eau et de gaz. Enfin le troisième terme exprime la conduction de la chaleur représentée par la conductivité effective du milieu, paramètre obtenu expérimentalement. Ce dernier terme tient compte des énergies de réaction (ΔH_{R_i}) issues des réactions de pyrolyse, terme qui jusqu'à présent n'était pas pris en considération dans la version d'origine. Les équations reliant les enthalpies à la température sont les suivantes :

$$\begin{aligned} h_s &= C_{ps} (T - T_R), \quad h_a = C_{pa} (T - T_R), \\ h_v &= h_{vap}^o + C_{pv} (T - T_R), \quad h_l = C_{pl} (T - T_R), \\ \bar{h}_b &= h_l - \frac{1}{\bar{\alpha}} \int_0^{\bar{\alpha}} \bar{h} d\bar{\alpha} \quad \bar{h}_b = h_l - \bar{h}_l, \\ \bar{H}_R &= (\bar{h}_1 k_1 + \bar{h}_2 k_2) \bar{\alpha} + (\bar{h}_3 k_3 + \bar{h}_4 k_4) \bar{\alpha} \\ &+ (\bar{h}_5 k_5 + \bar{h}_6 k_6) \bar{\alpha} + \bar{h}_7 k_7 \bar{\alpha} \end{aligned} \quad \text{Eq.IV. 17}$$

Enfin pour fermer le système, les relations suivantes seront utilisées. P_v , P_a et P_o sont développés conformément aux relations des gaz parfaits

$$\varepsilon_s = \frac{V_s}{V}, \quad \varepsilon_g = \frac{V_g}{V}, \quad \varepsilon_l = \frac{V_l}{V}, \quad \varepsilon_b = \frac{V_b}{V}$$

Avec V (volume total) = $V_s + V_g + V_l = 1$

$$P_g = P_v + P_a + P_o, \quad P_v = \frac{\rho_v RT}{M_v}, \quad P_a = \frac{\rho_a RT}{M_a}, \quad P_o = \frac{\rho_o RT}{M_o} \quad \text{Eq.IV. 18}$$

Les rapports massiques de la vapeur et de l'air dans la phase gazeuse sont donnés respectivement par :

$$m_v = \frac{\rho_v}{\rho_g} \quad \text{et} \quad m_a = \frac{\rho_a + \rho_o}{\rho_g} \quad \text{Eq.IV. 19}$$

IV.2.2 - Propriétés physiques

La plupart des paramètres physiques décrits dans les équations de conservation sont fortement dépendants de la structure du matériau. Ces propriétés, ainsi que leur postulat, sont directement tirés de la littérature (Perré and Turner 1996; Turner 1996). Nous les avons résumé dans le tableau Tab.IV. 1.

IV.2.3 - Conditions aux limites

Sur les faces d'échange de l'échantillon, les flux de masse et d'énergie sont de la forme suivante :

$$\mathbf{J}_w \cdot \hat{\mathbf{n}} = h_m c M_v \ln \left(\frac{1 - x_\infty}{1 - x_v} \right)$$

$$\mathbf{J}_e \cdot \hat{\mathbf{n}} = h(T - T_\infty) + \Delta h_{vap} h_m c M_v \ln \left(\frac{1 - x_\infty}{1 - x_v} \right) \quad \text{Eq.IV. 20}$$

Où \mathbf{J}_w et \mathbf{J}_e représentent les flux de masse et d'énergie et x_v et T sont respectivement la fraction molaire du gaz et la température sur une face d'échange. Les variables indicées ∞ indiquent les quantités caractéristiques des conditions ambiantes. h_m et h sont respectivement les coefficients de transfert de masse et de chaleur. Sur une face d'échange convective, la pression est égale à la pression extérieure.

$$\bar{P}_g^g = P_{atm} \quad \text{Eq.IV. 21}$$

Tab.IV. 1 : Valeurs des caractéristiques physiques utilisées dans les simulations.

Teneur en eau	X	$X = X_b + X_l$
Eau libre	X_l	
Eau liée	X_b	$X_b = \min(X, X_{psf})$
Point de saturation des fibres	X_{psf}	$X_{psf} = 0,598 - 0,001 T$
Pression capillaire (Pa)	P_c	$P_c = 1,364 \times 10^5 \sigma (X_l + 1,2 \times 10^{-4})^{-0,61}$
Tension superficielle (j/m ² ou N/m)	σ	$\sigma = (77,5 - 0,185 T) \cdot 10^{-3}$
Pression de vapeur saturante (Pa)	P_{vs}	$P_{vs} = \exp(25.5058 - 5204.9/T)$
Pression de vapeur (Pa)	P_v	$P_v = P_{vs} \exp [(-3,3527 - 0,01328 \times T + 23,63 \cdot 10^5 \times T^2) \times (0,8487 - 67,10^{-5} T)^{92X}]$
Chaleur différentielle de sorption (J/kg.°C)	h_s	$h_s = 0,4 [(X_{psf} - X_b) / X_{psf}]^2$ avec $\Delta h_v = 2503 - 2,46T$
Perméabilités relatives liquide (l) et gazeuse (g)	k_{rl} k_{rg}	$k_{rl} = X^3$ avec $X = X_l / X_{lsat}$ $k_{rg} = 1 + (2X - 3)X^2$
Diffusivité gazeuse	D_{eff}	$D_{eff} = k_{rg} \times D_v \times 10^{-3}$ avec D_v coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air.
Coefficient de diffusion de la vapeur d'eau dans l'air (m ² /s)	D_v	$D_v = 2,26 \cdot 10^{-5} P_0/P (T/273)^{1,81}$
Diffusivité de l'eau liée	D_b	$D_b = \exp (-9,9 - 4300/T_k + 9,8 X_b)$
Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	λ_{eff}	$\lambda_{eff} = 0.14 + 0.30.X$

IV.2.4 - Résolution numérique

La résolution numérique du système d'équations décrit dans le paragraphe précédent a fait l'objet de plusieurs publications (Perré and Degiovanni 1990; Perré 1992) dont les plus récentes sont (Perré and Turner 1999; Perré and Turner 1999). Pour résoudre ces équations aux dérivées partielles, non linéaires et couplées, la méthode numérique utilisée est la méthode de discrétisation par Eléments Finis décrite dans l'ouvrage de référence de Patankar (Patanekar 1980). Cette méthode consiste à chercher une solution approchée du problème en se plaçant dans un espace fonctionnel de dimension finie. Le domaine d'intégration est divisé en volumes de contrôle (CV) avec identification des centres géométriques. Les surfaces de ces volumes sont communes pour deux nœuds adjacents. C'est sur ces surfaces que seront évalués tous les flux (Fig.IV. 3). La méthode consiste alors à intégrer les équations de conservation sur le contrôle de volume Δx et l'intervalle de temps dt .

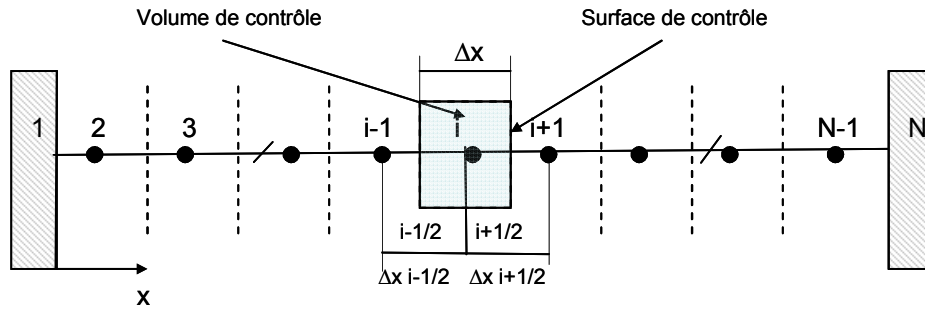


Fig.IV. 3 : Domaine d'intégration divisé en éléments de dimension finie.

Du jeu d'équations décrit dans la section précédente, nous obtenons trois équations principales notées $F_s(\mathbf{u})$, $F_g(\mathbf{u})$ et $F_e(\mathbf{u})$ correspondant aux bilans massiques et énergétiques. Ces trois fonctions non linéaires couplées dépendent des trois variables d'état $(X, T, \bar{\rho}_a)$ au centre de gravité et pour chaque voisin du volume considéré. La solution vectorielle \mathbf{u} contient les variables primaires (triplets) pour chaque CV du maillage. Une fois que les trois fonctions sont assemblées pour chaque CV dans le domaine d'intégration, le résultat devient un système complexe d'équations non linéaires de la forme $\mathbf{F}(\mathbf{u}) = \mathbf{0}$. Ce système doit alors être résolu pour chaque pas de temps de façon à calculer les trois variables en même temps.

La résolution dans le temps de ce système complexe non linéaire fait appel au procédé itératif de Newton-Raphson. Cette méthode dérivée des développements de Taylor consiste à donner une approximation de la racine de $\mathbf{F}(\mathbf{u}) = \mathbf{0}$ en construisant une série d'itération de la forme :

$$\mathbf{u}^{(n+1)} = \mathbf{u}^{(n)} + \delta \mathbf{u}^{(n)}, \text{ avec } \delta \mathbf{u}^{(n)} \text{ défini par } \mathbf{J}(\mathbf{u}^{(n)}) \delta \mathbf{u}^{(n)} = -\mathbf{F}(\mathbf{u}^{(n)})$$

Le calcul commence par une approximation initiale de $\mathbf{u}^{(0)}$ et génère une séquence d'itérations qui converge vers la solution désirée suffisamment proche de la racine \mathbf{u} (appelé aussi « zéro »). Le vecteur $\delta \mathbf{u}^{(n)}$ est connu sous le nom de "pas de Newton". Plus de détails sont disponibles dans (Turner and Perré 1996). Il arrive que dans le cas de résolutions d'équations non linéaires telles qu'elles sont présentées ici, l'algorithme de Newton ne converge pas. Ceci peut être dû à une mauvaise approximation de départ pour un pas de temps donné ou à un pas de temps trop grand entre les itérations.

IV.2.4.a - Rappel du modèle de pyrolyse

Nous avons repris, dans le Tab.IV. 2, les équations différentielles décrivant notre modèle de pyrolyse pour chacun des constituants du bois :

- Dégradation des hémicelluloses selon un schéma à quatre réactions indépendantes (réactions 1 à 4),
- Dégradation de la cellulose selon un schéma à deux réactions compétitives (réactions 5 et 6),
- Dégradation de la lignine selon un schéma à une seule réaction (réaction 7).

Les mécanismes réactionnels sont décrits par dix équations que nous devons intégrer dans *TransPore*.

Tab.IV. 2 : Mécanismes réactionnels retenus dans le modèle de pyrolyse.

Hémicelluloses	Cellulose	Lignine
$\frac{d\rho_H}{dt} = -(k_1 + k_2)\rho_H$ $\frac{d\rho_{TH}}{dt} = -(k_3 + k_4)\rho_{TH} + k_2\rho_H$ $\frac{d\rho_{Ch}}{dt} = k_4\rho_{TH}$ $\frac{d\rho_{G_1}}{dt} = k_1\rho_H$ $\frac{d\rho_{G_2}}{dt} = k_3\rho_{TH}$	$\frac{d\rho_C}{dt} = -(k_5 + k_6)\rho_C$ $\frac{d\rho_{G_3}}{dt} = k_5\rho_C$ $\frac{d\rho_{Tc}}{dt} = k_6\rho_C$	$\frac{d\rho_L}{dt} = -k_7\rho_L$ $\frac{d\rho_{G_4}}{dt} = k_7\rho_L$

IV.2.4.b - Intégration du modèle de pyrolyse dans *TransPore*

Le système d'équations différentielles décrit dans le Tab.IV. 2 est intégré dans le temps en utilisant un schéma implicite du premier ordre analogue à celui mis en œuvre pour résoudre les équations de transport :

Considérons la fonction $\frac{du}{dt} = f(u)$, intégrée dans le temps de t_n à t_{n+1}

Soit
$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} \left[\frac{du}{dt} - f(u) \right] dt = 0 \quad \text{donne} \quad u^{n+1} - u^n - \int_{t_n}^{t_{n+1}} f(u) dt = 0$$

Ou en utilisant la méthode quadratique

$$u^{n+1} - u^n - (t_{n+1} - t_n) f(u^{n+1}) = 0, \text{ en posant } \delta t = (t_{n+1} - t_n)$$

On obtient : $u^{n+1} - u^n - \delta t f(u^{n+1}) = 0$

Comparée aux schémas explicites, cette méthode est plus stable et donne une meilleure approximation de la solution exacte (Tab.IV. 4).

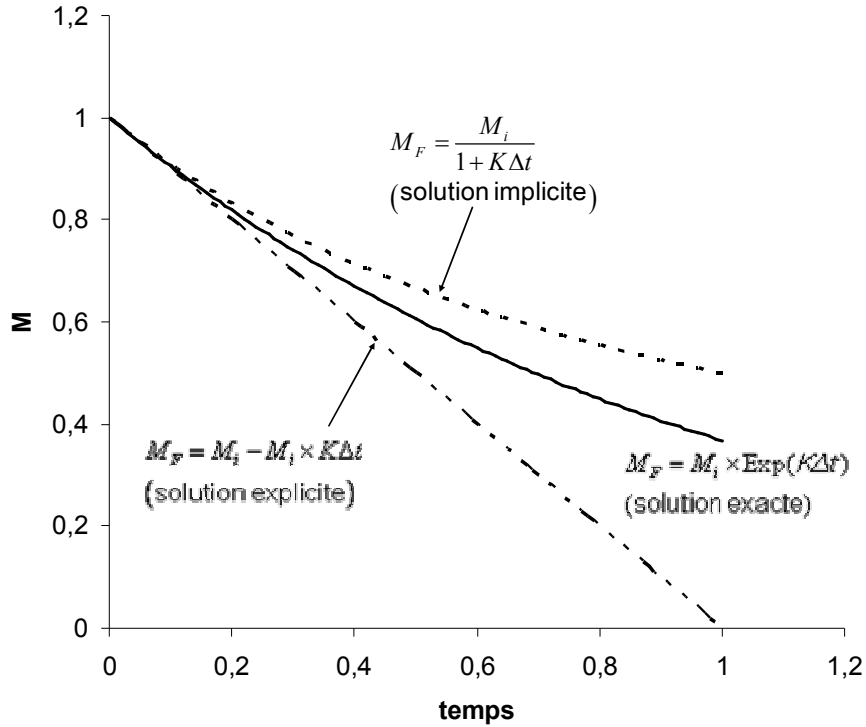


Fig.IV. 4 : Résolution d'équations différentielles à partir de la méthode implicite et explicite. Les courbes montrent les solutions pour chaque méthode comparée à la solution exacte.

IV.2.4.c - Stratégie de résolution dans *TransPore*

La stratégie de couplage qui existe entre le modèle de pyrolyse et le modèle de transport est divisée de façon à ce que les temps de calculs soient raisonnables. Pour chaque volume de contrôle, la température du bois est estimée en utilisant *TransPore*. Cette température est alors utilisée pour calculer les vitesses de réactions k_i , $i = 1, \dots, 7$. Ensuite le modèle de pyrolyse est avancé en temps pour produire l'énergie de réaction, terme source noté ΔH_R qui alimentera le modèle de transport. La méthode itérative de Newton Raphson est utilisée pour s'assurer de la convergence de l'ensemble du process pour un pas de temps défini. Cette stratégie découplant le modèle de pyrolyse et le modèle de transport (Fig.IV. 5) est un bon équilibre entre les temps

de calcul et leur précision et semble bien fonctionner pour l'ensemble des tests décrits ultérieurement.

Etape 1 :

Initialisation des champs de température, d'humidité,...à l'instant $t_0 = 0$ et des différents paramètres de calcul. Assemblage et résolution des équations de transport par la méthode de Newton-Raphson : détermination des vecteurs de variables au temps t_{n+1} . La résolution des équations de conservation tient compte de l'enthalpie de pyrolyse (ΔH_R) déterminée explicitement au temps précédent. Les itérations, si convergence, aboutissent à la solution vectorielle des trois variables primaires : triplets ; $T(t)$, $X(t)$, $P(t)$ pour chaque volume de contrôle du maillage.

Etape 2 :

Assemblage et résolution des dix équations différentielles non linéaires (réactions chimiques) pour chaque volume de contrôle du maillage. Les vitesses de réactions sont calculées à partir des températures du bois calculées pour chaque volume de contrôle dans l'étape 1. La méthode itérative de Newton est à nouveau utilisée dans cet étape.

Etape 3 :

A partir des vitesses de réactions calculées lors de l'étape précédente, l'énergie de réaction ΔH_R est déterminée. Ce terme sera par la suite utilisé dans les équations bilans (étape 1), pour le calcul de la température par le modèle de séchage.

Ces trois étapes sont réalisées de manière itératives jusqu'à la fin du traitement thermique (paramètres du modèle).

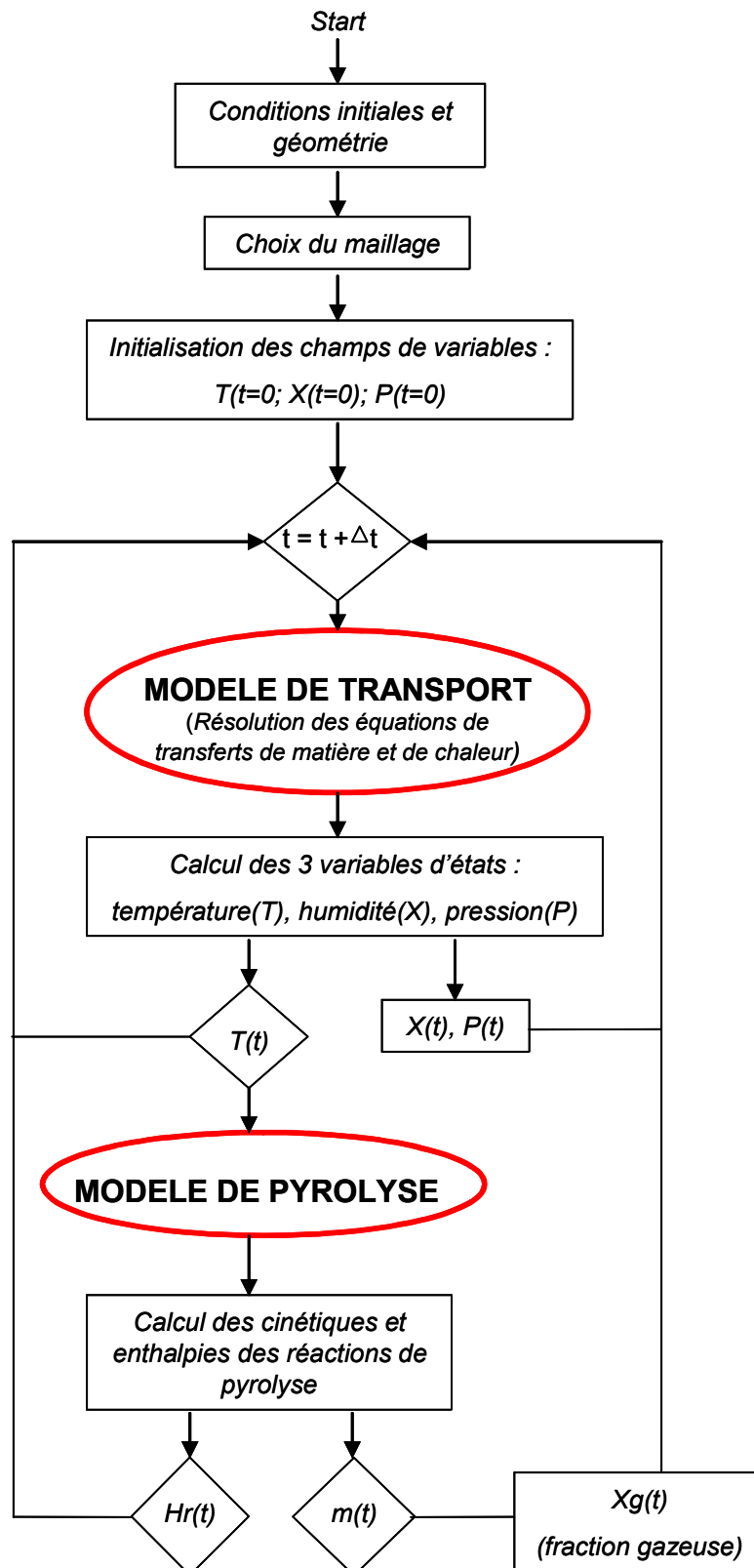


Fig.IV. 5 : Diagramme de résolution des équations du modèle de séchage et de pyrolyse.

Tab.IV. 3 : Variables pouvant être calculées par *TransPore*.

Variables	Symboles	Unités
Température	T	°C
Pression totale gazeuse	P _g	Pa
Pression de vapeur, capillaire et liquide	P _v , P _c , P _l	Pa
Pression liquide	P _l	Pa
Vélocité gaz et liquide	V _l , V _g	m.s ⁻¹
Masse volumique du solide	ρ _s	kg.m ⁻³
Masse volumique liquide (eau liquide + eau liée)	ρ _l + ρ _b	kg.m ⁻³
Masse volumique du gaz (air + vapeur + organiques)	ρ _g	kg.m ⁻³
Fraction volumique (solide, liquide, eau liée, gaz)	ε _s , ε _l , ε _b , ε _l	
Conductivité thermique effective	λ _{eff}	W.m ⁻¹ .°C ⁻¹

IV.3 - SIMULATION 1D

IV.3.1 - Test de justesse des calculs de la température et de la pression

L'exercice consiste à calculer les températures et les pressions à partir des équations formulées et à comparer ces résultats à ceux prédits par le code après modification des conditions limites et initiales et blocage des flux à la surface d'échange. C'est-à-dire que l'énergie fournie au système provient uniquement de la réaction chimique choisie pour laquelle nous avons fixé la vitesse de réaction.

IV.3.1.a - Calcul de la température

La conservation de l'énergie peut être réduite à l'expression suivante qui prend en compte uniquement la chaleur transmise par les réactions chimiques.

$$\rho.C_p.\Delta T = H_{r_i}.K_{r_i}.\rho.(\% \text{composé}).\Delta t \quad \text{Eq.IV. 22}$$

Soit après simplification :

$$\Delta T = \frac{H_{r_i} \cdot K_{r_i} \cdot (\% \text{composé}) \cdot \Delta t}{C_p} \quad \text{Eq.IV. 23}$$

Nous avons fixé les valeurs suivantes de paramètres physiques :

$$K_{r_i} = 10^{-4} \text{ kg.s}^{-1}$$

$$H_{r_i} = -56.10^3 \text{ J/kg}$$

$$\% \text{ composé} = 25$$

$$C_p = 1400 \text{ kJ/kg}$$

On obtient, $\Delta T = 10^{-1} \Delta t$ c'est-à-dire que sur un intervalle de temps de 300 secondes, l'augmentation de la température doit être de 30°C. La température initiale étant fixée à 20°C, nous obtenons bien 50°C par le calcul numérique.

IV.3.1.b - Calcul de la pression

De la même façon, on fixe la vitesse de réaction et on change les conditions aux limites de façon à annuler tous les flux (chaleur, air et vapeur) sur les faces d'échanges. Ainsi l'évolution de la pression est due uniquement aux gaz produits par les réactions chimiques. La phase gazeuse est supposée être un mélange idéal de gaz parfait :

$$\langle P_a \rangle^g = \frac{\langle P_a \rangle^g RT}{M_a} = C_a \quad \text{Eq.IV. 24}$$

Avec C_a égale à la concentration molaire de l'air.

$$\frac{dP_a}{dt} = RT \frac{dn_a}{dt} \quad \text{Eq.IV. 25}$$

On suppose que l'évolution de la pression gazeuse est due uniquement à la formation de CO_2 durant les réactions chimiques : ($M_a = M_{\text{CO}_2}$), d'où :

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{1}{M_{\text{CO}_2}} \frac{dm}{dt} \quad \text{Eq.IV. 26}$$

Le test a été conduit avec $\pi = 0,67$ et $M_{\text{CO}_2} = 44\text{g}$. On obtient une augmentation de la pression de 14470 Pa/s, valeur confirmée par le calcul numérique.

IV.3.2 - Sorties prédites par le code

La fiabilité, la rapidité et la souplesse d'utilisation du code *TransPore* 1-D en font un outil tout à fait propice à l'étude du traitement thermique. En particulier, il permet de prédire les profils de dégradation en fonction des conditions du four de traitement et de l'épaisseur de

l'échantillon. Les simulations présentées ci-après ont pour objectif d'illustrer les différentes sorties du code et l'impact du modèle de pyrolyse sur ces résultats. Nous rappelons dans les Tab.IV. 4 et Tab.IV. 5 les paramètres cinétiques et constantes thermiques et physiques retenus.

Tab.IV. 4 : Paramètres cinétiques du modèle de pyrolyse : facteur pré exponentiel (A) et énergie d'activation (E) et chaleur de la réaction (H_r).

Réactions	A (s^{-1})	E (kJ/mole)	ΔH_r (kJ/kg)
K ₁	$3,31 \cdot 10^6$	91,39	42
K ₂	$1,74 \cdot 10^4$	66,12	42
K ₃	58.7	52,55	-1000
K ₄	$3,43 \cdot 10^2$	56,30	-1000
K ₅	$2,51 \cdot 10^9$	179	150
K ₆	$6,66 \cdot 10^{15}$	217,5	150
K ₇	$2,77 \cdot 10^7$	124,3	-233

Tab.IV. 5 : Constantes thermo-physiques caractéristiques de l'essai.

Constantes	Valeurs	Unités
Température initiale	20	°C
Humidité initiale	12	%
Densité du solide	700	
Fraction cellulose	50	%
Fraction hémicellulose	25	%
Fraction lignine	25	%
Masse volumique de l'eau	1000	kg m ⁻³
Masse molaire de l'air	29	kg. mole ⁻¹
Masse molaire de la vapeur	18	kg. mole ⁻¹
Masse molaire du gaz (CO ₂)	44	kg. mole ⁻¹
Chaleur spécifique du solide	1400	J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹
Chaleur spécifique du liquide	4180	J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹
Chaleur spécifique de la vapeur	1900	J.kg ⁻¹ .°C ⁻¹
Porosité du solide	0,67	
Résistance à la diffusion	10^{-3}	m ² s ⁻¹
Viscosité dynamique de air	$2 \cdot 10^{-5}$	kg.m.s ⁻¹
Pression externe	101325	Pa
Perméabilité gazeuse	10^{-15}	m ²
Perméabilité liquide	10^{-16}	m ²
Coefficient transfert de masse	$28 \cdot 10^{-3}$	kg. m ⁻¹
Coefficient transfert de chaleur	28	W.m ⁻² .°C ⁻¹

Dans un premier temps, nous avons retenu les conditions opératoires suivantes (Tab.IV. 6). Elles sont caractéristiques du traitement thermique, c'est-à-dire un palier de séchage suivi du traitement à haute température. En conditions industrielles, les valeurs des trois paramètres

(température, vitesse de chauffe et durée du palier) peuvent varier en fonction des caractéristiques des bois (essences, épaisseurs). Nous retrouverons un exemple de table de réтификаction industrielle en fin de chapitre. Parmi les paramètres physiques et chimiques listés dans les tableaux précédents, certains auront un effet significatif sur le modèle. Nous les étudierons en détail dans l'étude de sensibilité. Dans cet exercice, les valeurs ont été choisies de façon à rendre l'interprétation des résultats plus probante. Ainsi l'épaisseur du bois est fixée à 50 mm.

Tab.IV. 6 : Conditions opératoires

Palier	Séchage	Torréfaction
Vitesse de chauffe (°C/min)	1	5
Température (°C)	110	250
Durée (heure)	1	5

La Fig.IV. 6 montre l'impact des réactions chimiques sur l'évolution des températures et de la pression interne. Jusqu'à 110°C, il n'y a aucun impact du modèle de pyrolyse sur les trois variables d'états : température, pression, humidité. Seuls les mécanismes de séchage contrôlent les transferts de chaleur et de matière. Au-delà, nous observons les événements caractéristiques de la pyrolyse, c'est à dire le dépassement de la température de consigne et les différentes surpressions attribuées à l'évaporation de l'eau avec dilatation de la vapeur et la formation des composés gazeux organiques. Nous avons voulu mettre en évidence les phénomènes de surpression se déroulant durant les changements de phase de l'eau. Pour cela, nous avons modifié la durée de séchage (10 heures) et fait varier l'épaisseur de l'échantillon (10 et 50mm). Les courbes de température, de pression et d'humidité sont représentées dans la Fig.IV. 7. Pour la forte épaisseur (50mm), la cinétique de séchage n'est pas terminée après 10 heures de palier à 110°C. La première surpression de faible amplitude est très étendue mais n'a pas encore rejoint la ligne de base. La valeur de l'humidité en fin de palier est encore de 8%, soit une perte d'environ 30% de la teneur en eau par rapport à la valeur initiale. Lors de la montée rapide de la consigne de température vers le deuxième palier, l'eau liquide résiduelle présente dans le bois se vaporise brutalement et, couplée à une forte dilatation du mélange gazeux, sera à l'origine de la deuxième surpression. Le troisième pic dû aux réactions chimiques est décalé vers les hautes températures mais démarre avant la fin du deuxième pic. On observe alors un épaulement. A l'inverse, sur l'échantillon de faible épaisseur (10mm), la cinétique de séchage

est presque terminée ($MC \approx 1\%$). A cet instant, il n'y a pratiquement plus de phénomène de vaporisation. L'existence d'un fort chevauchement entre les surpressions dues respectivement à la dilatation du mélange gazeux (air + vapeur d'eau) et à la production des gaz de pyrolyse se traduit globalement par un seul pic. Il est intéressant de noter pour la forte épaisseur (50 mm) une intensité du pic de « vaporisation / dilatation » supérieure à la surpression générée par les gaz de pyrolyse. Nous avons comparé les valeurs pour X_{ini} égale respectivement à 12% et à 20% (Fig.IV. 8). Pour une teneur en eau initiale de 20%, on observe logiquement une intensité beaucoup plus forte pour le deuxième pic de pression alors que le pic attribué aux réactions chimiques, décalé dans le temps, reste d'intensité sensiblement égale à celui obtenu avec $X_{ini} = 12\%$. Ce résultat met en évidence l'importance de la durée de la phase de séchage ou encore l'utilisation de bois sec dans la qualité finale du matériau. La surpression plus ou moins intense générée par ce phénomène de « vaporisation / dilatation » de l'eau pourra être à l'origine de fissure dans le bois indépendamment de la température finale de traitement.

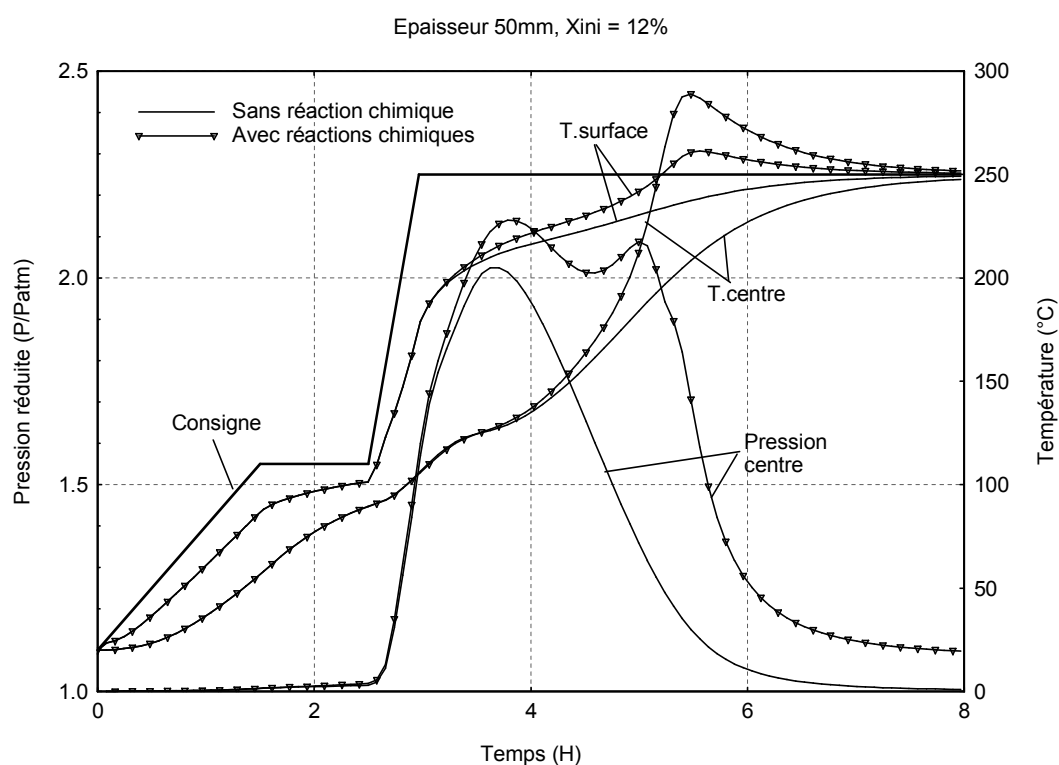


Fig.IV. 6 : Températures et pressions simulées avec et sans prise en compte du modèle de pyrolyse. Epaisseur = 50mm ; Humidité initiale = 12%.

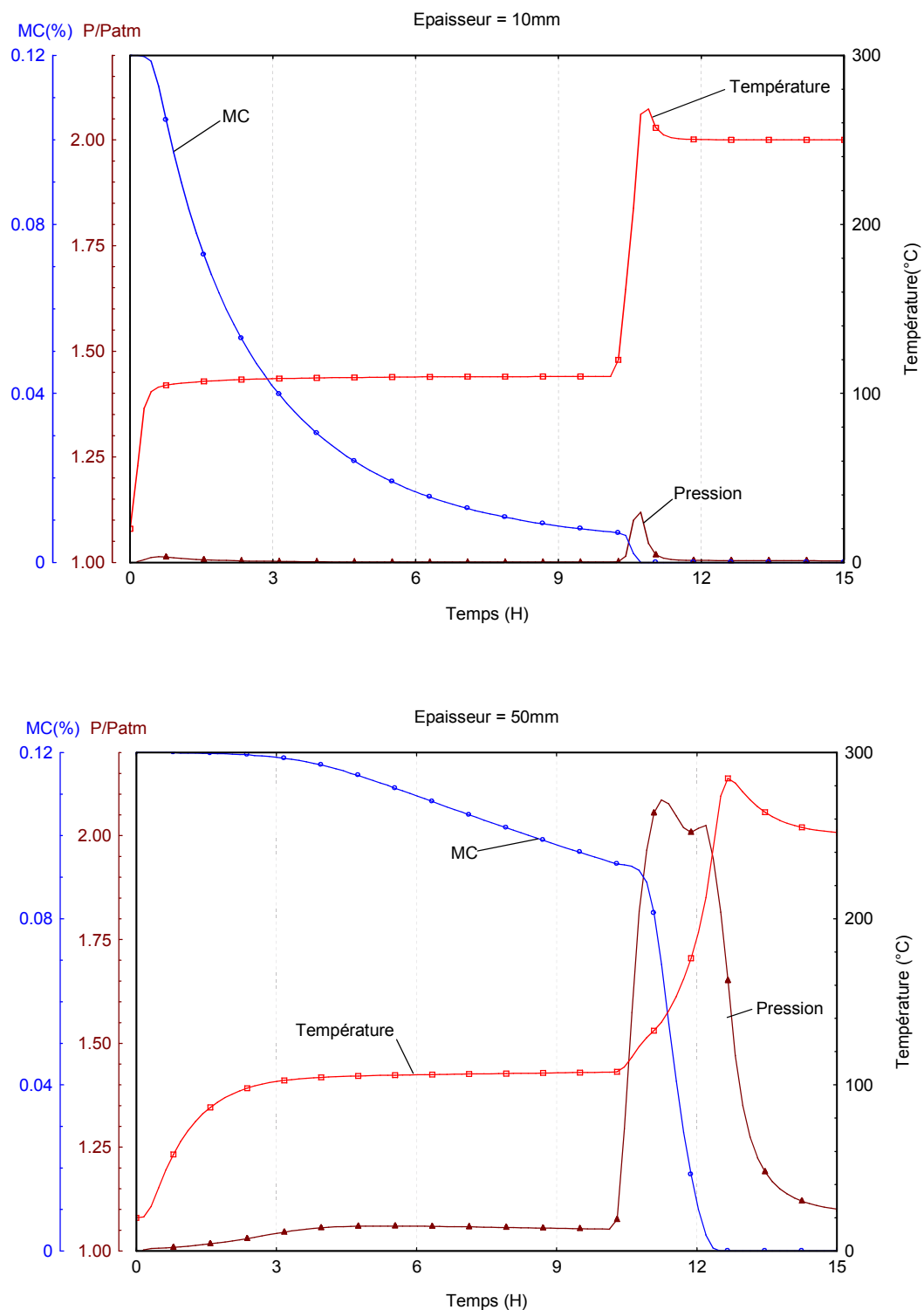


Fig.IV. 7 : Influence de l'épaisseur de l'échantillon sur l'évolution des trois variables d'états : pression, température et humidité. (MC) dénote la teneur en eau du bois. Durée de la phase de séchage égale à 10 heures. Température et durée finale : 250°C, 5H.

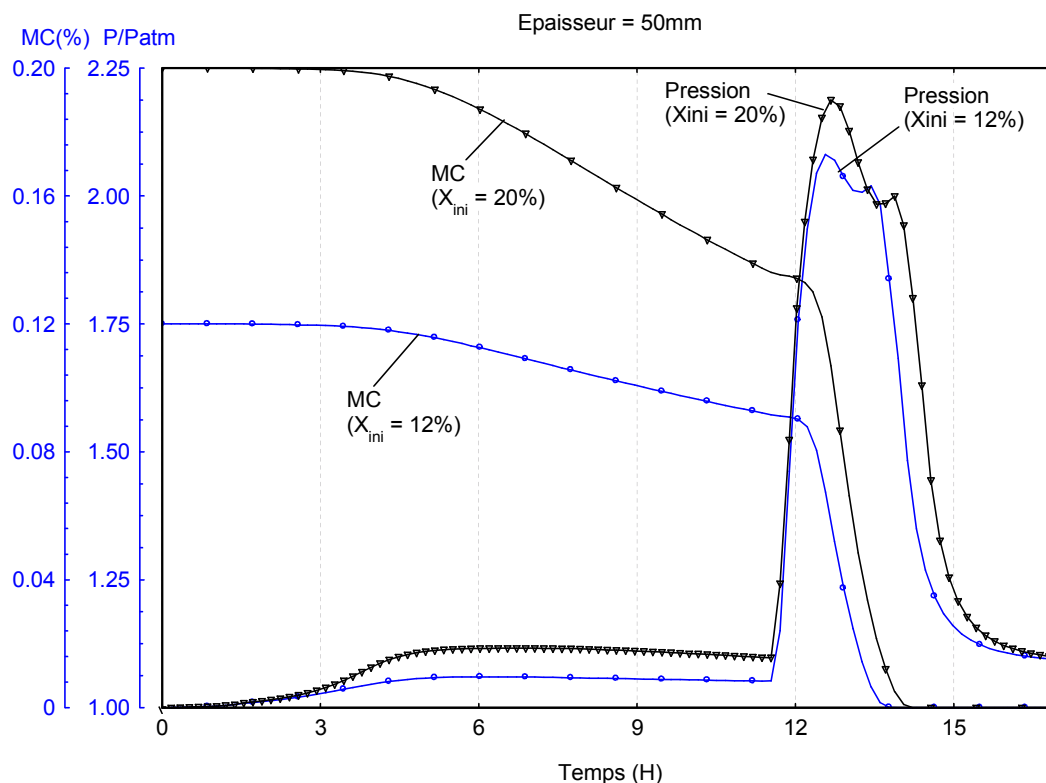


Fig.IV. 8 : Influence de l'humidité initiale du bois ($X_{ini} = 12$ et 20%) sur la pression interne. Epaisseur égale à 50 mm. Température et durée finale : 250°C , 5H

Le code permet également de dresser des profils de température, de pression, d'humidité et de dégradation des différents constituants (hémicelluloses, cellulose, lignine) dans l'épaisseur de l'échantillon. Nous avons représenté dans la **Fig.IV. 9**, les profils de température et de pression obtenus sur un échantillon de 50 mm d'épaisseur, l'humidité étant fixée à 12%. Cette figure met en évidence l'impact des réactions chimiques sur l'évolution des températures à l'intérieur du bois. Jusqu'à l'instant $t = 3\text{H}$, les profils de températures avec et sans réactions chimiques sont confondus. On se trouve dans une zone transitoire à mi-chemin entre les phases de séchage et de torréfaction. C'est durant cette période que l'on retrouvera les écarts de température les plus importants entre la surface et le centre de la pièce de bois. Au-delà, les réactions chimiques démarrent et les écarts de température entre les profils obtenus avec et sans réaction chimique deviennent plus significatifs avec dépassement de la consigne pour le profil à $t = 6\text{H}$. En fin de palier, les profils auront tendance à s'aplatir correspondant à une stabilisation et une homogénéisation des températures dans l'épaisseur.

Nous avons représenté les profils de pression à partir de $t = 3\text{H}$. En deçà, nous sommes dans la phase de séchage, il n'y a pas de différences notables entre les profils car les réactions chimiques ne sont pas encore activées. La production de gaz de pyrolyse semble optimale pour

le profil à $t = 5H$ (écart de pression maximal). Comme pour la température, la pression aura tendance à se stabiliser en fin d'expérience avec un retour progressif vers la ligne de base. Ces deux variables et plus particulièrement la température sont accessibles par l'expérimentation.

Nous avons représenté dans les **Fig.IV. 10** et **Fig.IV. 11**, les profils de dégradation du bois et de l'un de ses constituant : les hémicelluloses. Ces figures mettent en évidence l'étroite relation qui existe entre le comportement global du bois et celui de ses principaux constituants ainsi que la faible stabilité thermique des hémicelluloses. Ces résultats ayant été commentés dans le chapitre II, nous ne les reprendrons pas ici. La composition du bois et plus particulièrement les taux de dégradation de ses constituants étant à l'origine des futures propriétés du bois traité à haute température, cet exercice illustre l'importance de la simulation numérique dans le choix judicieux des conditions opératoires. Dans l'état actuel des connaissances, seules les techniques d'analyses chimiques conventionnelles et spectrales devraient permettre de valider ces résultats (cf chapitre III : SPIR).

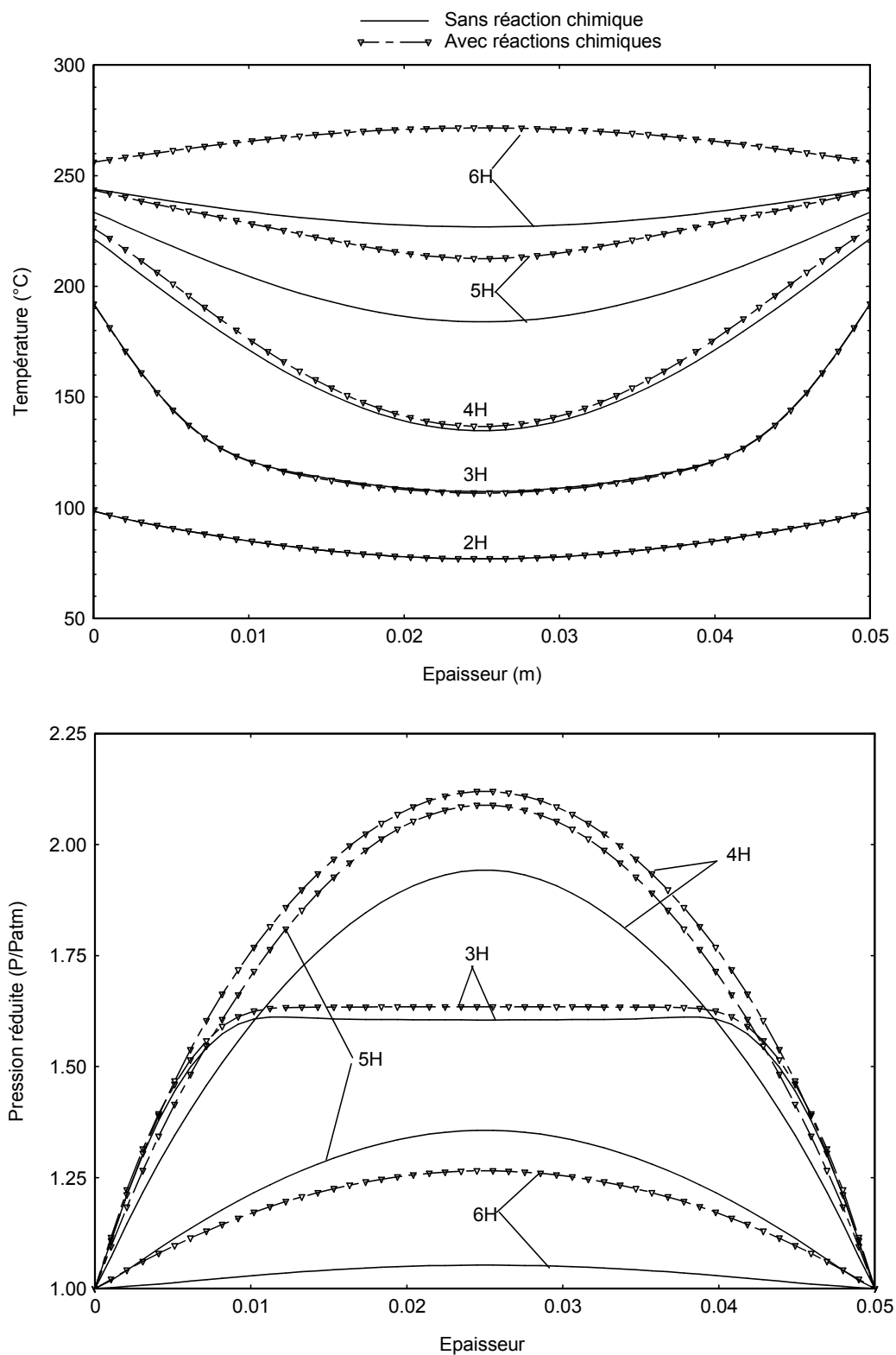


Fig.IV. 9 : Epaisseur du bois 50 mm ; humidité initiale 12%. Graphe du haut : Profils de la température. Graphe du bas : Profils de la pression gazeuse totale tracés à différents instants. Température et durée finale : 250°C, 5H.

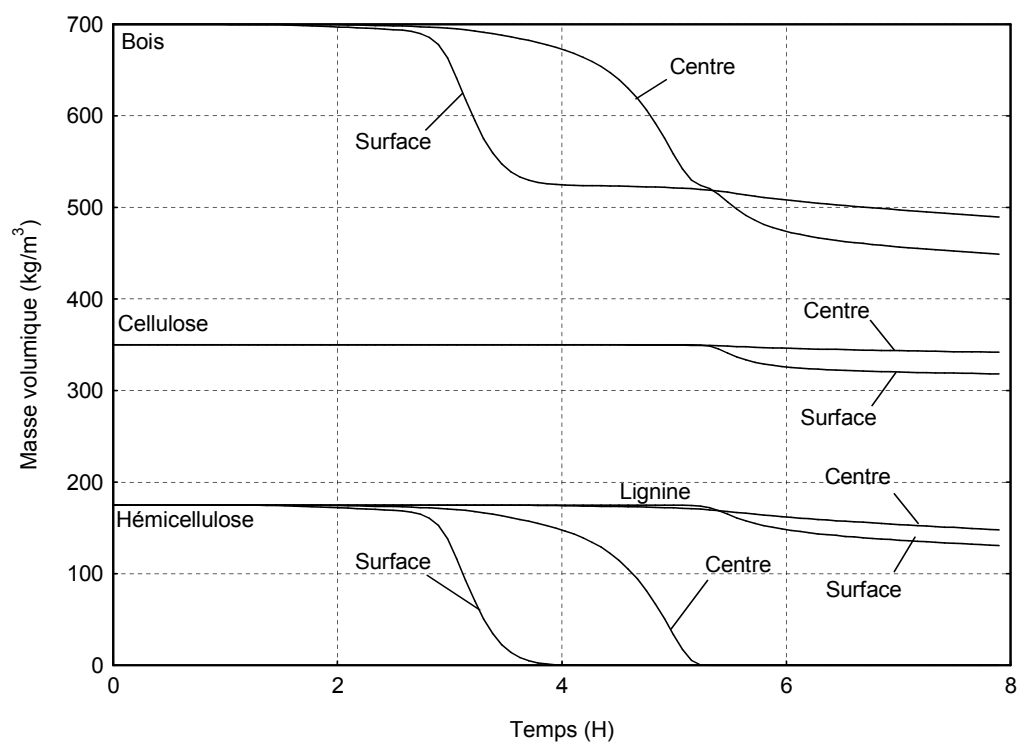


Fig.IV. 10 : Evolution de la masse volumique du bois et de ses principaux constituants au cours du traitement thermique. Epaisseur : 50 mm. Température et durée finale : 250°C, 5H

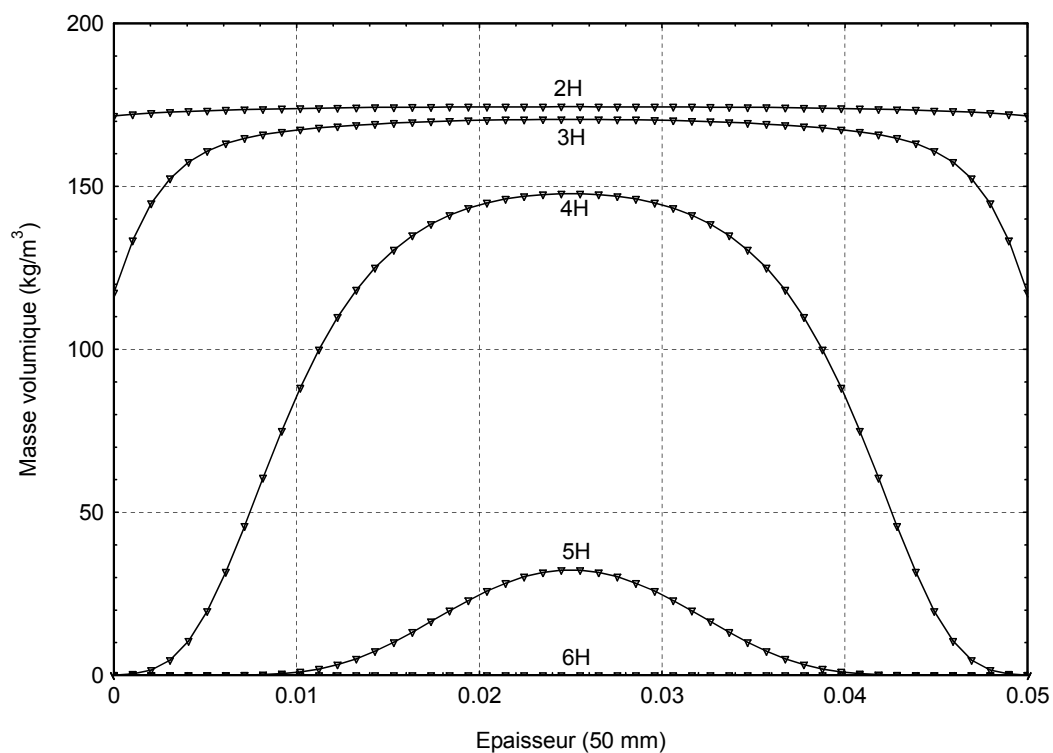


Fig.IV. 11 : Profil de dégradation des hémicelluloses à différents instants. Température et durée finale : 250°C, 5H.

IV.3.3 - Etude de sensibilité

Durant la pyrolyse, certaines propriétés intrinsèques du matériau peuvent évoluer et influencer significativement l'évolution des températures et de la pression interne. L'étude de sensibilité renseigne sur l'effet des paramètres sur le modèle étudié. Ainsi nous pouvons connaître la variation de la température ou de la pression induite par la variation d'une grandeur d'influence. La conductivité thermique est une propriété physique du matériau. λ est souvent fonction de la température. Durant le traitement thermique, ce paramètre devrait être modifié puisque le bois a subi des transformations physico-chimiques or Avat (1993) rapporte des valeurs de λ évoluant peu. Nous avons réalisé de nouvelles mesures par la méthode du ruban chaud ((Ladevie 1998; Napoli, Perré *et al.* 2003)) sur du hêtre naturel et traité à 240°C. Le **Tab.IV. 7.** donne les valeurs de conductivités thermiques de bois naturel et du matériau traité à différentes températures de traitement. Nous obtenons, dans les deux cas, une évolution sensible de 8 avec des valeurs supérieures à celles relevées dans la littérature. L'explication peut provenir des différentes méthodes de mesure. Autre fait marquant est l'évolution de ce paramètre durant le traitement thermique. L'explication tient probablement d'une diminution de la masse volumique du bois au cours du traitement. Dans le code de calcul, λ est calculé à partir d'une relation liant ce paramètre à la teneur en eau dans le bois (Tab.IV. 4). Nous étudierons dans une section ultérieure le changement de cette formule par une loi de mélange. Notre étude portera sur deux paramètres dont l'influence semblent prépondérantes : la perméabilité gazeuse et la chaleur de réaction de pyrolyse. Pour chaque étude de sensibilité, nous retiendrons les conditions initiales et les valeurs des constantes thermophysiques listées dans les Tab.IV. 4 et Tab.IV. 5. Les consignes de températures sont rappelées dans le Tab.IV. 6. Nous avons fixé l'épaisseur de l'échantillon à 50 mm.

Tab.IV. 7 : Conductivité thermique de bois naturel et traités à différentes températures (temps de séjour de 15 min) mesurées à 23°C et 50% d'humidité relative (Avat 1993). Entre parenthèses sont données les masses volumiques kg/m³).

Essences	Conductivité thermique (w.m ⁻¹ .K ⁻¹)
Hêtre	
Naturel	0,108
240°C	0,120
260°C	0,116
Hêtre*	
Naturel (⊥fibres)	0,1721 (764)
240°C (⊥fibres)	0,1472 (719)
Naturel (Longitudinal)	0,1995 (817)
240°C (Longitudinal)	0,1558 (716)
Peuplier	
Naturel	0,095
240°C	0,090
260°C	0,087
Epicéa	
Naturel	0,101
240°C	0,100
260°C	0,100

* Mesure par la méthode du ruban chaud

IV.3.3.a - Sensibilité du code à la perméabilité gazeuse K_g

Ce paramètre caractérise la résistance que le milieu poreux oppose au passage des fluides. C'est une grandeur tensorielle: le flux n'est pas toujours colinéaire au gradient de pression et la valeur de K_g peut dépendre de la direction, c'est notamment le cas pour le bois. Le rapport des perméabilités entre la direction longitudinale (sens naturel d'écoulement de la sève) et la direction transverse (radiale ou tangentielle) est très élevé, il peut varier de 100 à plus de 10000 (Perré 1987). La perméabilité intrinsèque est une propriété du bois extrêmement variable et dépend du type de bois (feuillus/résineux), de la position de l'échantillon dans le tronc (cœur/aubier) et de la direction (longitudinale/tangentielle/radiale) (

Tab.IV. 8). Lorsqu'il s'agit de bois de résineux, la présence de ponctuations aréolées fait obstacle aux mouvements des gaz (Siau 1984).

Tab.IV. 8: Ordres de grandeurs des perméabilités du bois (m²).

			Perméabilité (m ²)
RESINEUX	Direction Longitudinale	Aubier Cœur	10 ⁻¹¹ – 10 ⁻¹⁴ 10 ⁻¹² – 10 ⁻¹⁵
	Direction transverse	Aubier Cœur	10 ⁻¹⁴ – 10 ⁻¹⁶ 10 ⁻¹⁶ – 10 ⁻¹⁸
FEUILLUS	Direction Longitudinale	Vaisseaux non obturés par des thylls	10 ⁻¹⁰ – 10 ⁻¹²

Durant la pyrolyse, la perméabilité est un paramètre très important car elle aura une forte influence sur les temps de résidence des gaz produits dans la matrice poreuse et donc la présence des réactions secondaires. Le **Tab.IV. 9** résume les quelques valeurs de perméabilité intrinsèque disponibles dans la littérature.

Tab.IV. 9 : Perméabilités intrinsèques du bois mesurées.

Auteurs	Essences	Perméabilité (m ²)		
		Longitudinale	Tangentielle	Radiale
Comstock and Côté 1968	Pin (aubier)	2,98.10 ⁻¹¹	3,65.10 ⁻¹⁶	2,07.10 ⁻¹⁵
	Pin (cœur)	1,86.10 ⁻¹²	7,80.10 ⁻¹⁷	3,55.10 ⁻¹⁶
	Epicéa (aubier)	5,72.10 ⁻¹³	7,80.10 ⁻¹⁸	7,50.10 ⁻¹⁷
	Epicéa(cœur)	2,96.10 ⁻¹⁶	1,18.10 ⁻¹⁹	1,28.10 ⁻¹⁸
Perré 1987	Epicéa	1,90.10 ⁻¹⁴		2,90.10 ⁻¹⁸
	Pin	7,10.10 ⁻¹⁴		4,20.10 ⁻¹⁷
Fredlund 1988	Epicéa	9,70.10 ⁻¹⁴	---	2,20.10 ⁻¹⁶
Rousset, Perré et al. 2004	Peuplier natif (aubier)		---	5,05.10 ⁻¹⁶
	Peuplier natif (cœur)			0,70.10 ⁻¹⁶
	Peuplier traité (aubier)*			4,00.10 ⁻¹⁶
	Peuplier traité (cœur)*			0,60.10 ⁻¹⁶

*Peuplier traité à 200°C pendant 3 heures sous azote.

Nous avons fait varier la perméabilité gazeuse (K_g) de 10⁻¹⁴ à 10⁻¹⁶ m². La valeur de l'enthalpie de réaction a été fixée à -1000 kJ/kg pour les hémicelluloses, 150 kJ/kg pour la cellulose et -233 kJ/kg pour les lignines. La **Fig.IV. 12** met en évidence l'influence de K_g sur l'évolution des trois variables : température, pression et humidité. Lorsque la perméabilité diminue, le séchage est plus lent. Cela se traduit par des températures plus fortes pendant le séchage, mais plus faibles après la montée en température. Les températures maximales restent cependant

supérieures à la température de consigne ($T_c = 250^\circ\text{C}$). On peut observer des écarts de pression et de température relativement élevés lorsqu'on passe de 10^{-15} à 10^{-16} , alors qu'ils sont beaucoup moins prononcés entre 10^{-14} et 10^{-15} . L'intensité des pics de pression augmente avec la diminution de la perméabilité, les transferts de gaz étant plus difficile à travers la matrice poreuse. L'intensité maximale de la surpression attribuée aux gaz de pyrolyse correspond au point d'intersection des trois courbes de température à $T = 200^\circ\text{C}$. Dans le graphe de teneur en eau, on constate que la phase de séchage n'est pas encore terminée alors que les réactions chimiques ont commencé à produire du gaz. Ce phénomène se traduit, lorsque K_g diminue, par un épaulement de plus en plus prononcé des deux pics de pression attribués respectivement aux phénomènes de vaporisation / dilatation du mélange gazeux (eau vapeur + air sec) et aux gaz produits par les réactions chimiques.

Nous avons réalisé de nouvelles simulations avec une énergie de réaction de pyrolyse des hémicelluloses réduite de moitié ($H_r = -500 \text{ kJ/kg}$). Les résultats sont donnés dans la **Fig.IV. 13**. Les courbes présentent pour chacune des trois variables (température, pression et teneur en eau) les mêmes tendances. Les phases de séchage et de montée en température, correspondant à une période sans réaction chimique, ne présentent aucune différence avec la simulation précédente. Au-delà, on observe pour les trois courbes une diminution de la longueur du palier ainsi qu'une baisse significative des températures maximales. Le graphe de pression met en évidence une réduction de l'intensité de la surpression due aux gaz de pyrolyse, alors que celle attribuée à la vaporisation/dilatation reste la même. Le graphe de teneur en eau donne pour les trois courbes des temps de séchage retardés.

IV.3.3.b - Sensibilité du code à l'enthalpie de réaction de pyrolyse (ΔH_R)

Il ne fait aucun doute que vers $180^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C}$ des réactions exothermiques démarrent. Cependant la valeur de l'enthalpie de la réaction reste sujet à polémique, les auteurs n'étant pas d'accord sur son signe et encore moins sur sa valeur. Une réaction considérée endothermique à une température de référence peut se révéler exothermique à une autre température de référence (Bonhke 1993). Généralement le manque de définition précise de la façon dont a été mesurée la chaleur de pyrolyse ne permet pas d'expliquer les résultats expérimentaux contradictoires relevés dans la littérature. Pour mémoire, nous rappelons que les valeurs peuvent évoluer de -2300 kJ/kg à 418 kJ/kg pour le bois, de -510 à 150 kJ/kg pour la cellulose, de -455 à 79 kJ/kg pour les lignines et de -363 à 42 kJ/kg pour les hémicelluloses. Nous profiterons de cette

dispersion comme degré de liberté pour ajuster nos calculs par rapport aux courbes expérimentales. Les modifications chimiques lors de la torréfaction concernent essentiellement les hémicelluloses. Nous attacherons donc plus d'importance à ce mécanisme et fixerons les enthalpies de réaction de la cellulose et des lignines respectivement à 150 kJ/kg et -233 kJ/kg, valeurs généralement utilisées dans la littérature.

Dans les mêmes conditions opératoires que précédemment, nous avons représenté dans la **Fig.IV. 14**, l'évolution des trois variables (T, P, X) en fonction de la chaleur de pyrolyse (-100 kJ/kg, -500 kJ/kg et - 1000 kJ/kg). Ces courbes montrent le déroulement du procédé ainsi que le fort couplage entre ces 3 variables. Dans un premier temps, nous avons fixé la perméabilité gazeuse K_g égale à 10^{-14} m². Jusqu'à 110°C, les températures évoluent de façon identique pour les trois courbes. Durant cette période correspondant au début de la phase de séchage, l'impact des réactions chimiques est très limité voire inexistant. Au-delà, les réactions chimiques sont activées, une augmentation de la valeur de l'enthalpie de réaction se traduit alors par une augmentation plus rapide de la température et un dépassement de la consigne plus marqué. On retrouve les trois pics de pression correspondants aux phénomènes que nous avons déjà relatés dans les sections précédentes. L'intensité du pic de surpression attribué aux gaz de pyrolyse augmente logiquement avec la température, le taux de réaction étant plus important. Nous avons réalisé un nouvel essai et divisé la valeur de la perméabilité par un facteur 100 ($K_g = 10^{-16}$). Les résultats sont donnés dans la **Fig.IV. 15**. Les températures présentent des valeurs maximales très réduites contrairement aux pressions. Le séchage étant plus lent, les courbes de pression présentent un seul pic du à un très fort chevauchement des phénomènes de vaporisation de l'eau et des réactions chimiques.

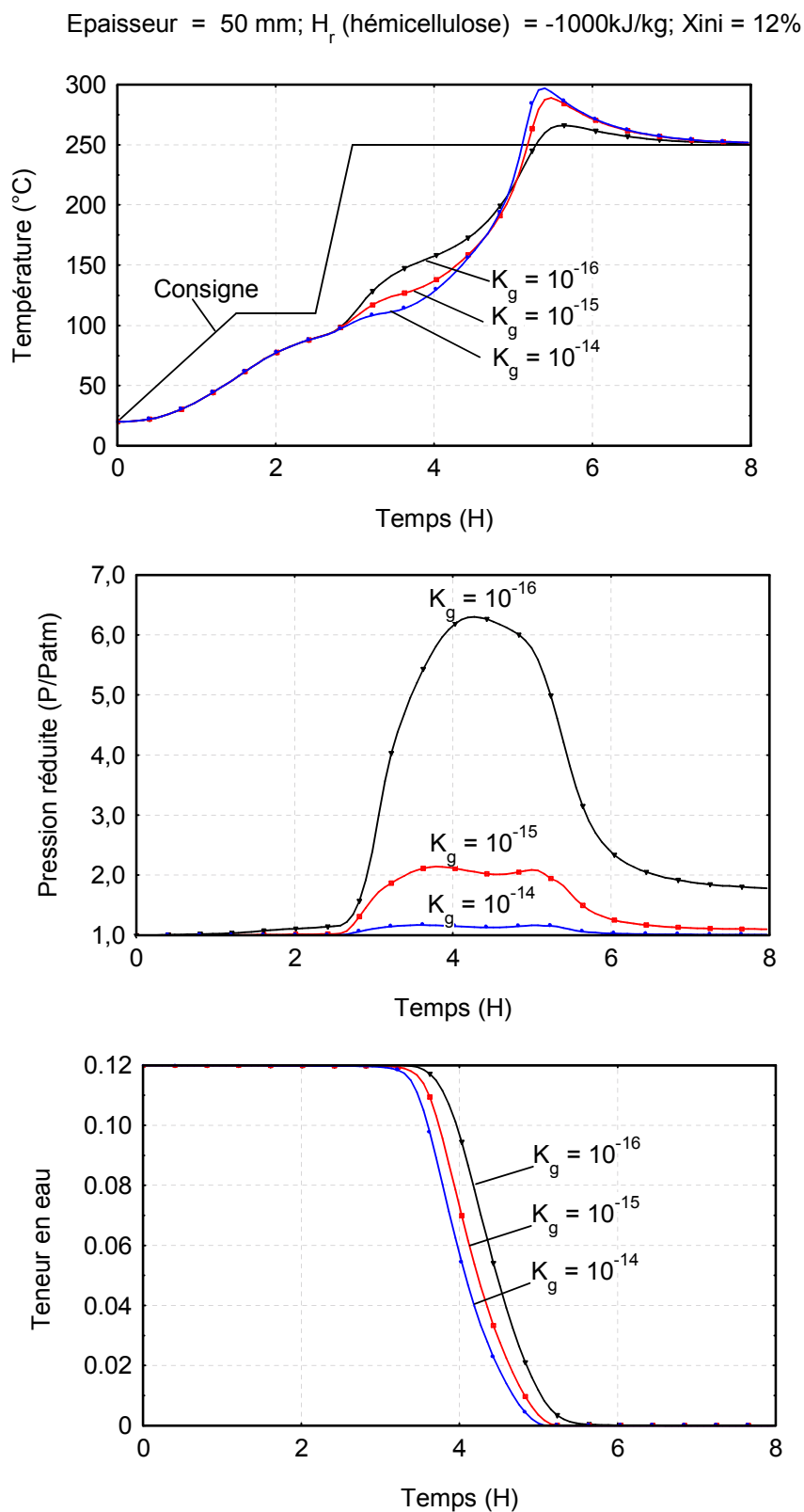


Fig.IV. 12 : Influence de la perméabilité gazeuse K_g (m^2) sur l'évolution de la température, de la pression et de l'humidité au centre de l'échantillon. H_r (hémicelluloses) = - 1000 kJ/kg.

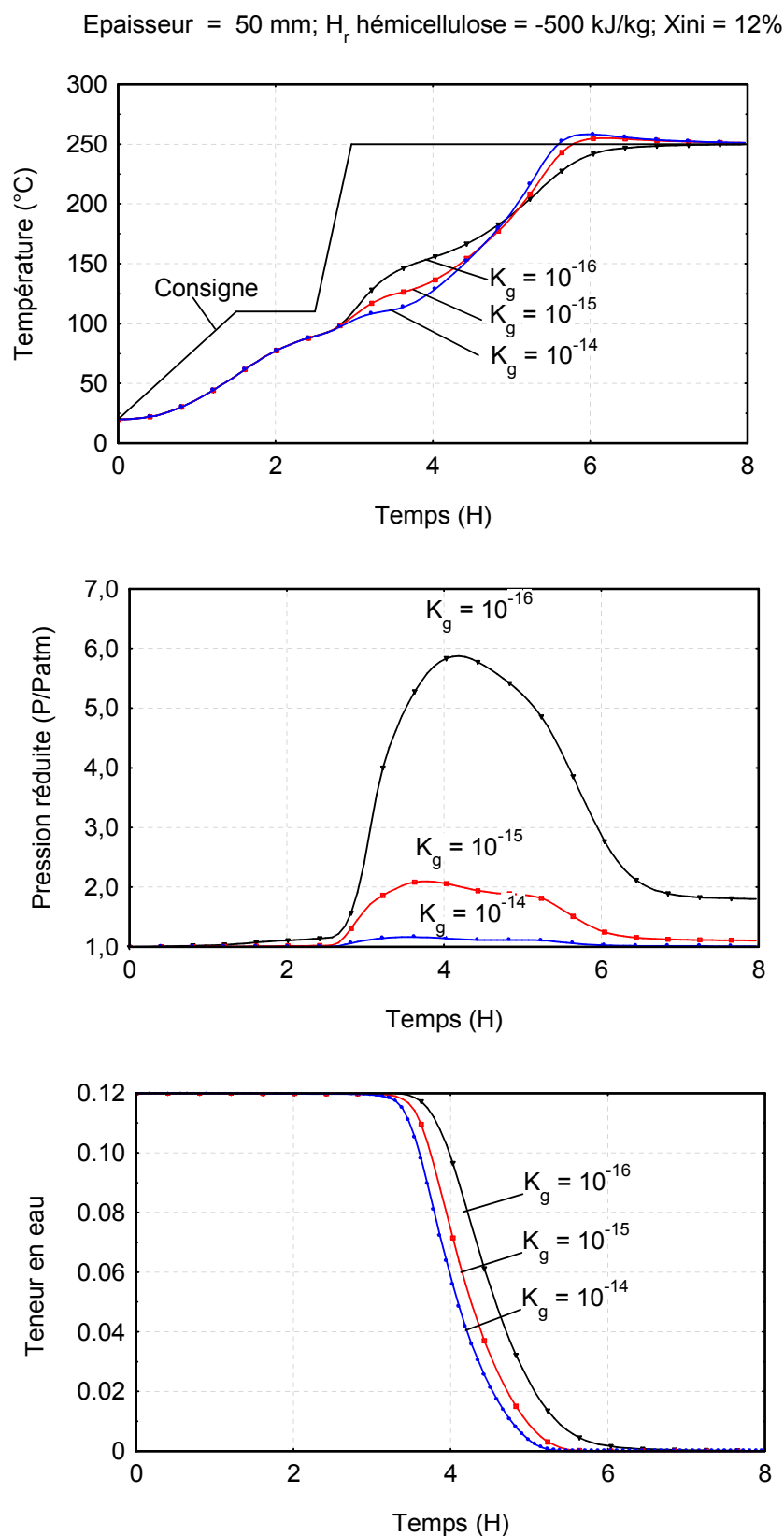


Fig.IV. 13 : Influence de la perméabilité gazeuse K_g (m^2) sur l'évolution de la température, de la pression et de l'humidité au centre de l'échantillon. H_r (hémicelluloses) = - 500 kJ/kg.

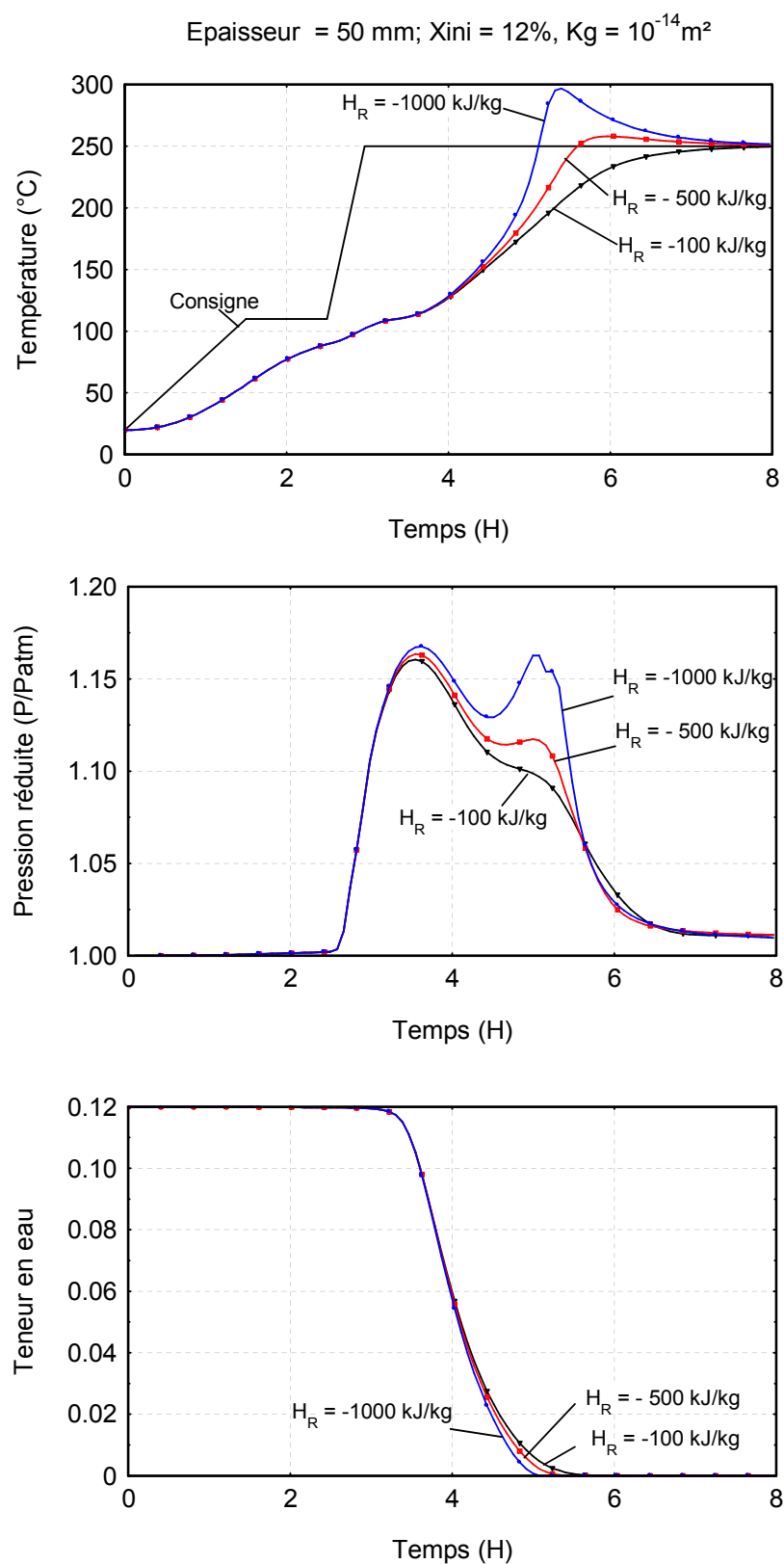


Fig.IV. 14 : Influence de l'enthalpie de réaction H_R sur la température et la pression au centre de l'échantillon. $K_g = 10^{-14}$.

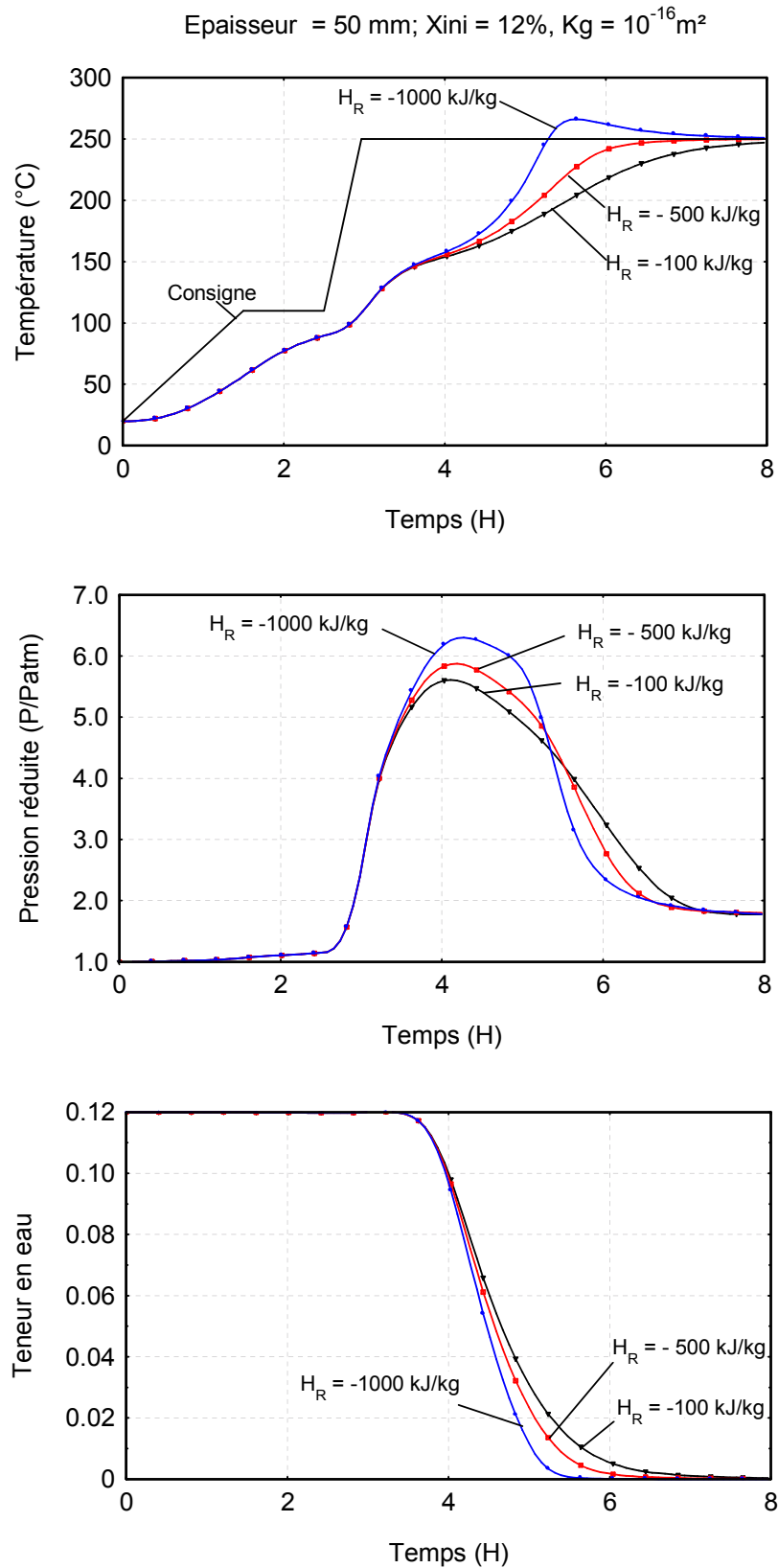


Fig.IV. 15 : Influence de l'enthalpie de réaction H_R sur la température et la pression au centre de l'échantillon. $K_g = 10^{-16}$.

IV.4 - COMPARAISON MODELE – EXPERIENCE

L'objectif de cette section est de valider la réelle aptitude du code à prédire les différents événements se produisant durant le traitement thermique. Si la simulation offre des possibilités de scénarii illimités, il n'en est pas de même pour l'expérimentation, ne serait-ce que par le temps et les coûts de mise en œuvre d'un essai. Le nombre de situations liées aux conditions opératoires et à l'échantillonnage étant infini, nous avons sélectionné un nombre restreint de configurations ; c'est-à-dire deux vitesses de montée en température (3°/min et 10°C/min) et trois épaisseurs d'échantillon (10 mm, 25 mm et 50 mm). Ces conditions extrêmes tiennent compte des analyses et observations décrites dans les chapitres précédents avec une attention toute particulière à l'étude théorique réalisée sur la micro-particule. Comme nous l'avons précisé, la chaleur de réaction sera le paramètre retenu pour accorder au mieux les courbes simulées à la réalité expérimentales. Toutefois il se peut que ce seul paramètre ne puisse tout expliquer, dans ce cas nous préciserons les modifications apportées sur les autres paramètres (h , X_{ini} , λ , ...) listés dans le Tab.IV. 5. La perméabilité gazeuse est fixée à 10^{-15} m^2 .

IV.4.1 - Traitement thermique : conditions « douces »

Nous avons comparé dans la **Fig.IV. 16** les courbes expérimentales et les courbes modélisées pour un bois de faible épaisseur (10 mm) soumis à un traitement « doux » : $T=255^\circ\text{C}$, vitesse de chauffage (3°C/min). L'accord entre résultats numériques et courbes expérimentales est bien meilleur pour une valeur de l'enthalpie égale à -700 kJ/kg. La température et la durée du palier final sont également bien modélisées. La sous estimation générale des températures durant les périodes de séchage et de montée en température peut être attribuée à l'imprécision sur les valeurs réelles de certains paramètres physiques et thermiques retenus dans cette étude. Le coefficient d'échange thermique h (le coefficient d'échange massique h_m est obtenu par une approximation en prenant $h/h_m = \rho C_p$) ou encore la teneur en eau initiale du bois ont été déterminées expérimentalement (chapitre III). Dans l'hypothèse d'une erreur expérimentale, nous avons évalué par le calcul l'impact d'une variation de l'un ou l'autre de ces paramètres sur l'évolution de la température dans le bois. Les résultats montrent qu'un doublement de la valeur du coefficient d'échange thermique (28 à 56 $\text{W.m}^{-2}.\text{C}^{-1}$) entraîne une réduction significative de l'écart de température entre le modèle et l'expérience durant la première partie

du traitement (**Fig.IV. 17**). En contre partie, la température et la durée du palier final sont sous estimées. Une augmentation de la valeur de l'enthalpie à -1000 kJ/kg est alors nécessaire pour atteindre la température expérimentale. Nous avons repris les paramètres initiaux et réaliser de nouveaux calculs en faisant varier la teneur en eau initiale du bois, passant de 0,12 à 0,05. Les résultats (**Fig.IV. 18**) montrent une amélioration significative du modèle durant la phase de séchage. La durée et la température du palier final ne sont pas modifiées. Notre modèle de pyrolyse développant des expressions cinétiques complexes ajoute de nouvelles difficultés pour l'optimisation des paramètres, surtout quand il apparaît difficile expérimentalement de les déterminer. Etant donné la grande dispersion et l'incertitude sur les valeurs bibliographiques, nous obtenons une concordance relativement bonne des résultats dans ces conditions.

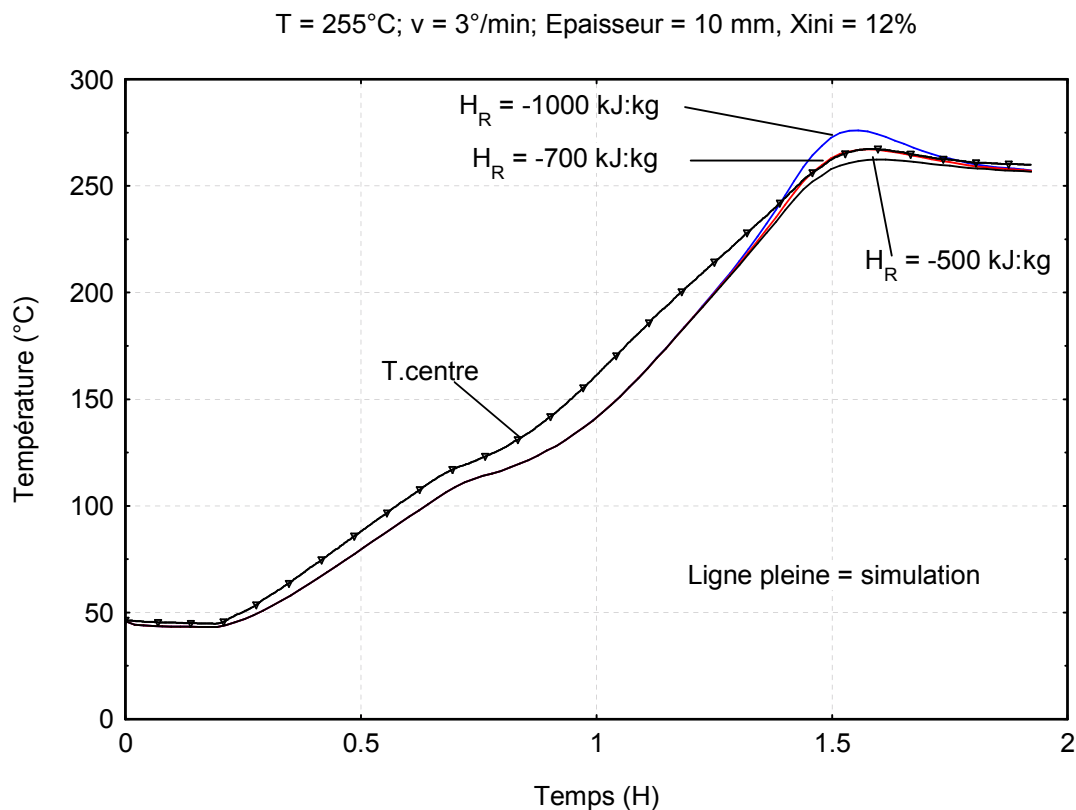


Fig.IV. 16 : Comparaison modélisation - expérience. Influence de l'enthalpie de réaction de pyrolyse

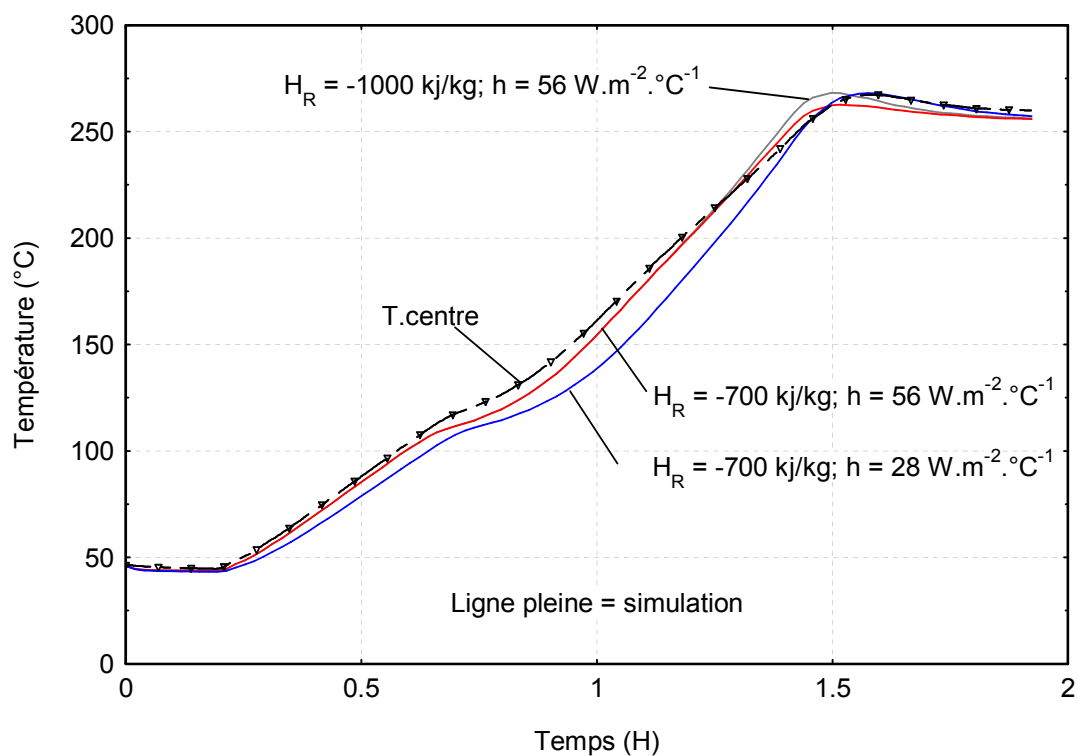


Fig.IV. 17 : Comparaison modélisation – expérience. Influence du coefficient d’échange thermique h sur les températures calculées

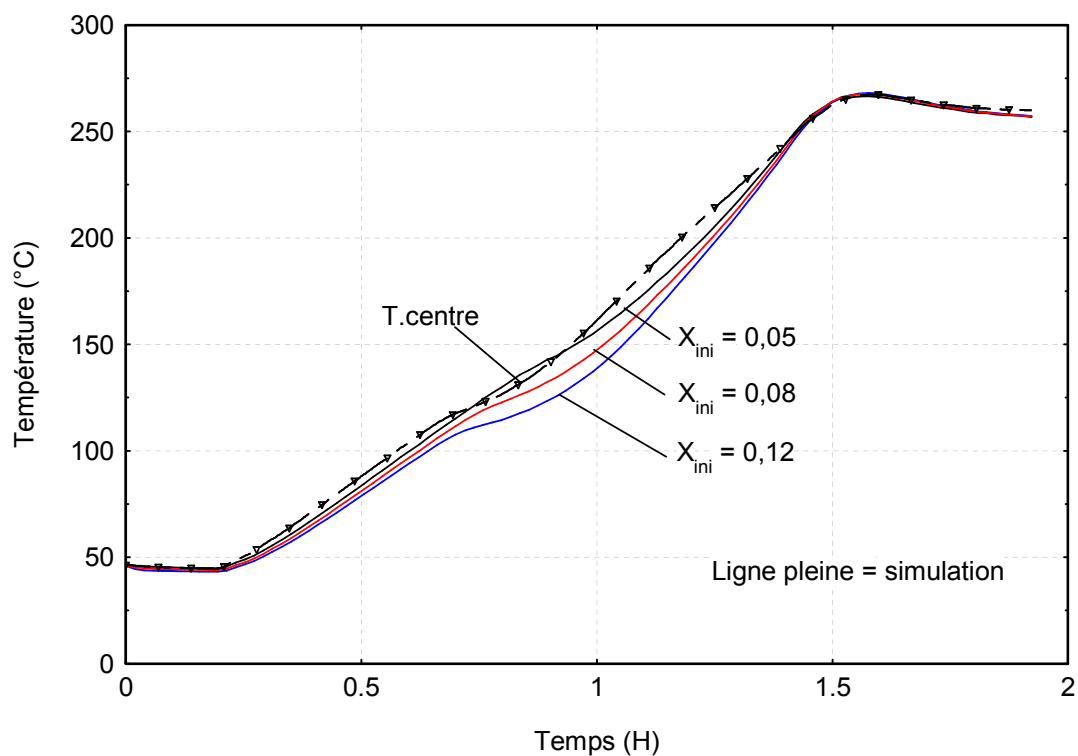


Fig.IV. 18 : Comparaison modélisation – expérience. Influence de la teneur en eau initiale (X_{ini}) sur la température calculée. $H_R = -700 \text{ kJ/kg}$

IV.4.2 - Traitement thermique : conditions «sévères»

Nous avons comparé dans la Fig.IV. 19 les courbes expérimentales et les courbes modélisées pour un échantillon de forte épaisseur (50 mm) soumis à un traitement sévère : $T = 235^{\circ}\text{C}$, vitesse de chauffage ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). La chaleur de pyrolyse a été fixée respectivement à -700 kJ/kg et -1000 kJ/kg. Pour ces deux essais, les courbes théoriques et expérimentales sont relativement proches durant la phase de séchage, elles s'éloignent durant la phase transitoire de montée en température liée à l'existence de deux régimes de vaporisation (douces et brutales). Dans les deux cas, il y a inversion des courbes lorsqu'on atteint la température de consigne mais les valeurs maximales calculées restent inférieures à celles mesurées lorsque l'énergie de réaction est égale à -700 kJ/kg. La longueur du palier est bien modélisé dans le cas d'une chaleur de pyrolyse égale à -700 kJ/kg mais les températures de palier sont plus proches de la réalité avec $H_r = -1000$ kJ/kg. La forte épaisseur met en évidence une sous estimation générale des températures bien que l'allure des courbes soit très proche de la réalité. La température de surface est celle qui concorde le mieux avec la mesure expérimentale. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces résultats. Il se peut que la stratégie découplant le modèle de pyrolyse et le modèle de transport soit en partie à l'origine de ce décalage des températures. Il se peut également que la variation de la conductivité thermique soit plus complexe (Olek, Weres *et al.* 2003). Nous avons remplacé l'expression de λ (Tab.IV. 4) par une loi de mélange, plus table et plus juste lorsque l'on change la masse volumique du bois (Perré and Turner 1996). Les résultats sont donnés dans la Fig.IV. 20. Les températures calculées à partir des deux formulations sont très proches lorsqu'on se rapproche de la surface. L'expression simplifiée de la conductivité thermique restitue bien le moment où la température au centre coupe la consigne. Lorsqu'on se rapproche du palier final, la loi de mélange semble mieux adaptée car la masse volumique du matériau évolue (Tab.IV. 7).

Nous avons représenté dans la Fig.IV. 21 les profils de température expérimentaux et simulés en différents instants dans l'épaisseur de l'échantillon. Cette autre manière de représenter les résultats montre les évolutions caractéristiques de la pyrolyse, à savoir un dépassement de la consigne en tout point de l'échantillon après 3 heures de traitement suivi d'une inversion des températures avec le centre plus chaud que la surface.

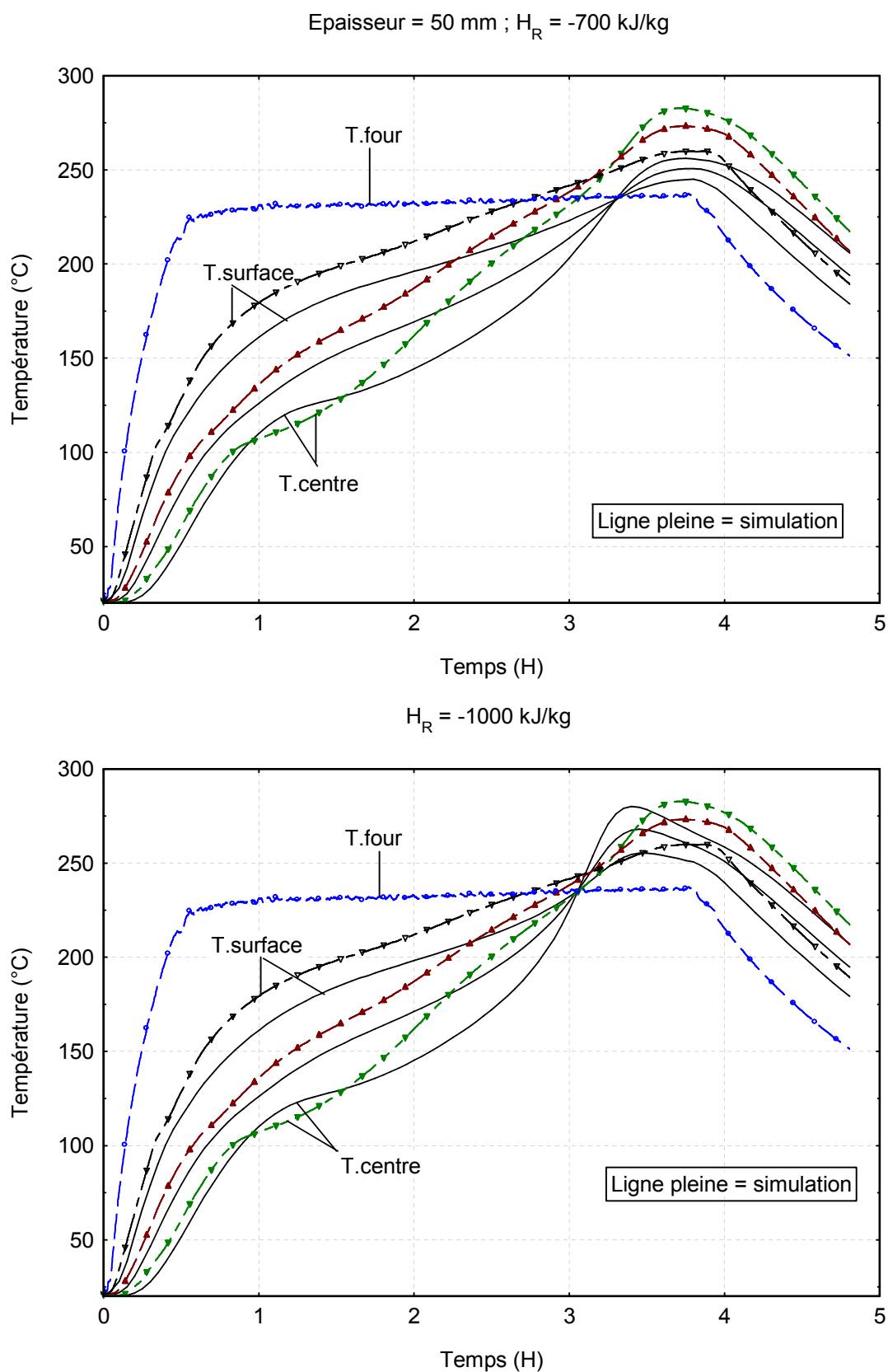


Fig.IV. 19 : Comparaison modélisation – expérience : Graphe du haut $H_R = -700$ kJ/kg.
Graphe du bas $H_R = -1000$ kJ/kg

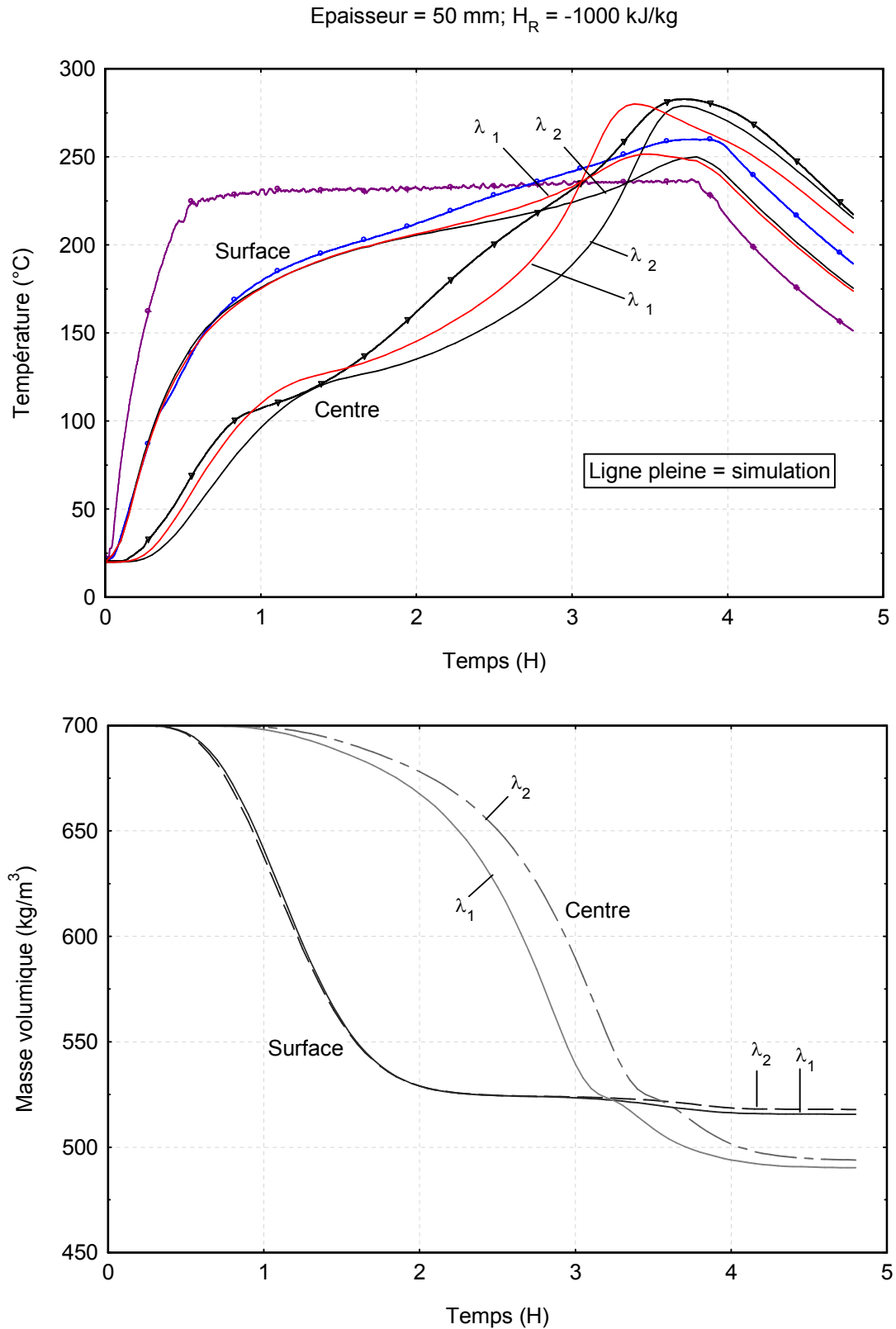


Fig.IV. 20 : Comparaison modélisation – expérience. λ_1 = fonction de l'humidité ; λ_2 = loi de mélange. Graphe du bas : masse volumique du bois en fonction du temps

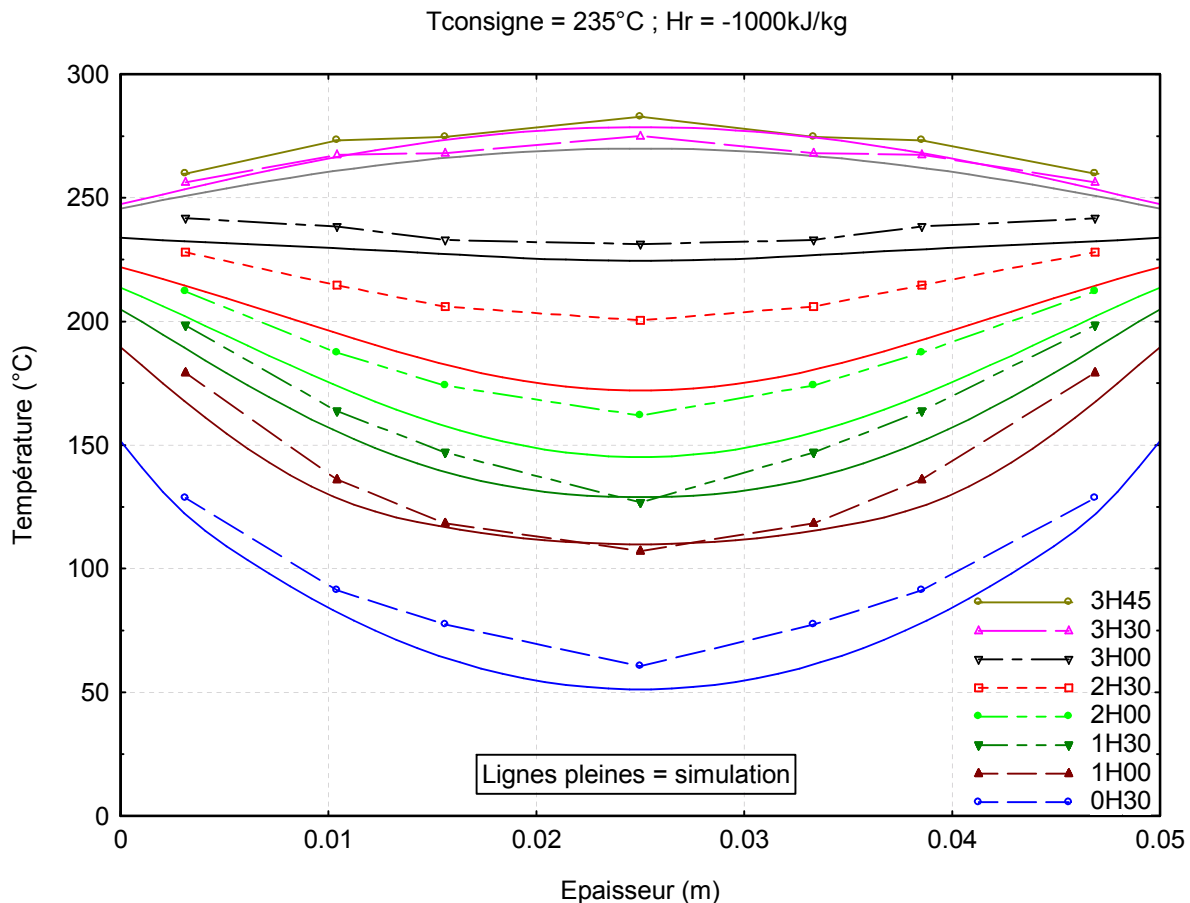


Fig.IV. 21 : Profils de température en différents instants : comparaison modélisation - expérience

IV.4.3 – Etude de la pression

Pour des raisons pratiques (dispositif d'étanchéité), nous avons réalisé la mesure de la pression interne sur un échantillon de hêtre d'épaisseur 25 mm soumis à des conditions « dures » de chauffe : $T = 245^{\circ}\text{C}$; vitesse de chauffe = $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La perméabilité gazeuse K_g est fixée à 10^{-15} m^2 . La **Fig.IV. 22** donne les courbes de pression et de température mesurées en deux points de l'échantillon : position centrée et intermédiaire. Malgré des valeurs des pressions sous estimées, essentiellement au niveau de la position centrale, nous retrouvons les deux niveaux de pression dans l'épaisseur du bois. La pression plus élevée s'explique par la difficulté pour les gaz de pyrolyse de sortir de l'échantillon. Nous avons cherché à réduire l'écart entre les valeurs calculées et mesurées en modifiant dans un premier temps la valeur de l'enthalpie et dans un deuxième temps la perméabilité gazeuse. Une augmentation de H_r se traduit essentiellement par une augmentation des températures et dans une moindre mesure de la pression (**Fig.IV. 22**). Une réduction d'un facteur 10 de la perméabilité gazeuse donne des

valeurs de la pression très en dehors de la réalité expérimentale avec des résultats (non restitués ici) deux fois plus élevés (> 4 bars).

Il se peut alors que nos hypothèses de départ ne soient pas valides, c'est à dire assimiler l'ensemble des gaz de pyrolyse à un seul composé, le CO_2 , et considérer que sa vitesse est égale à celle de l'air. Nous rappelons pour mémoire que les principaux composés de dégradation du bois sont le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, le méthanol, l'acide acétique et le furfural en proportion (Beaumont 1981; Weiland, Guyonnet *et al.* 1998) avec un ordre d'apparition de ces composés est fonction de la température.

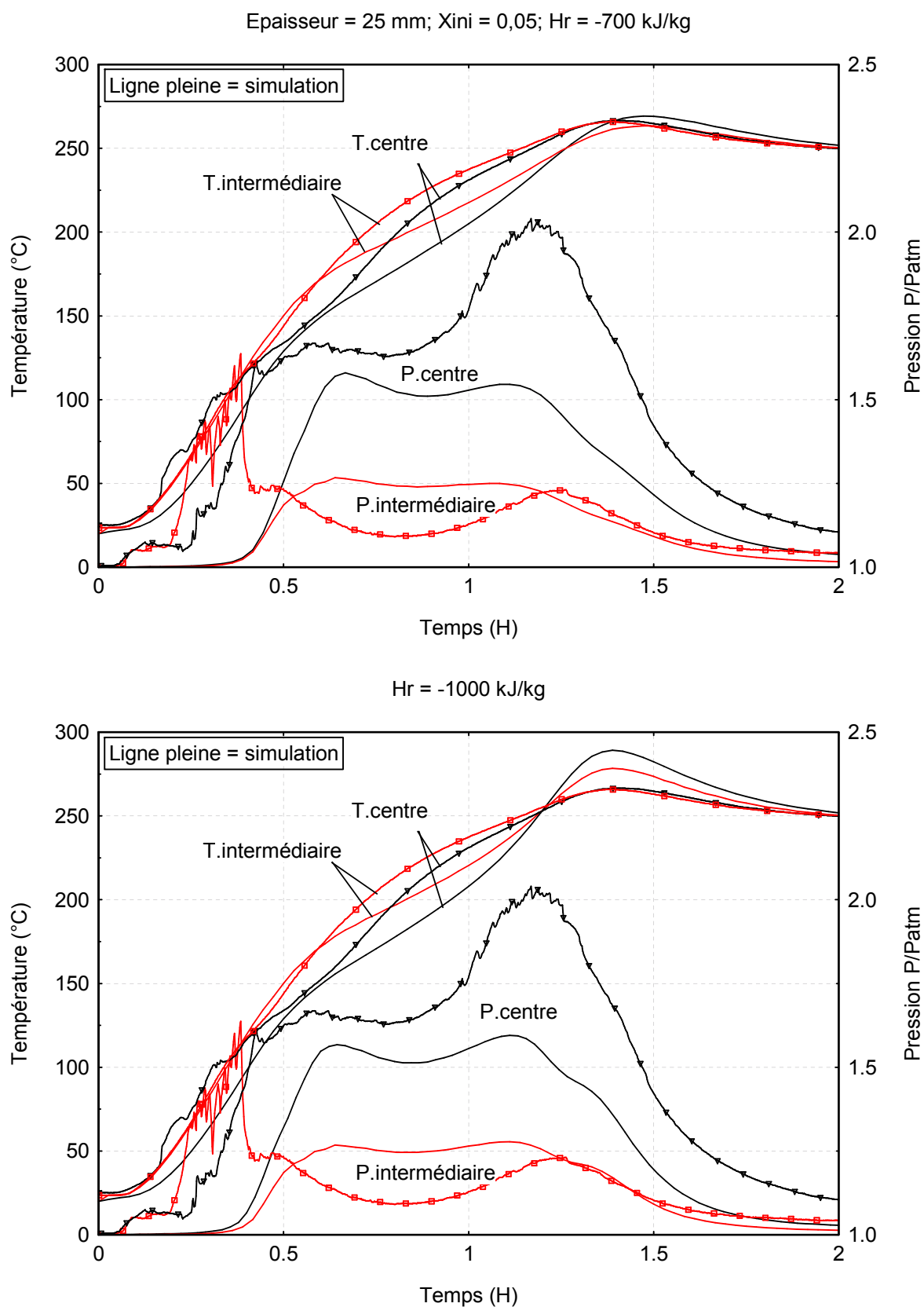


Fig.IV. 22 : Comparaison modélisation – expérience. $T = 245^{\circ}\text{C}$ à 10°C/min

IV.4.4 - Application du modèle

Pour clore ce travail, nous avons simulé le traitement thermique d'une planche de bois en conditions industrielles et explorer une nouvelle configuration de chauffe : l'alternance chauffage / refroidissement au cours du process.

A partir d'une table de traitement thermique appliquée en condition industrielle (**Tab.IV. 10**), nous avons prédit l'évolution de la température, de la pression et de l'humidité sur un échantillon de hêtre de 50 mm d'épaisseur. Cette technologie s'appliquant principalement sur du bois sec, nous avons supposé que notre planche avait une humidité initiale de 12%. Les courbes sont données dans la **Fig.IV. 23**. La présence du deuxième pic de pression traduit la présence d'eau liquide dans le bois, ce qui indique que la période de séchage programmée n'est pas assez longue pour atteindre l'état anhydre avant la montée vers 175°C. La programmation basée sur une succession de 4 paliers caractérisés par des durées variables n'empêche pas l'inversion des températures et le dépassement de la consigne à partir de 200°C. Le dernier palier à 243°C, de faible durée (10 minutes) a pour objectif principal de réduire l'écart de température entre le centre et la surface du matériau et ainsi de conférer au nouveau matériau ses propriétés définitives (physiques, mécaniques et durabilité). A ce stade du traitement, on constate une nouvelle inversion des températures correspondant à un début de décomposition des lignines. Si on limite notre investigation entre 200°C et la fin du traitement, on peut estimer à 235°C pendant 55 minutes la température atteinte par le centre du bois alors que durant cette période, la température en surface ne cesse d'augmenter, passant de 215°C à 240°C. Cet exercice rend compte de l'intérêt de la simulation pour comprendre, interpréter et optimiser les tables de traitement.

Tab.IV. 10 : Température et durée des paliers appliqués sur un échantillon de 50 mm d'épaisseur. Entre parenthèses sont données les temps cumulés tenant compte de la montée en température, soit environ 12 heures pour un cycle complet

Palier (°C)	105	175	200	243
Durée (min)	200 (305)	180 (555)	80 (660)	10 (713)

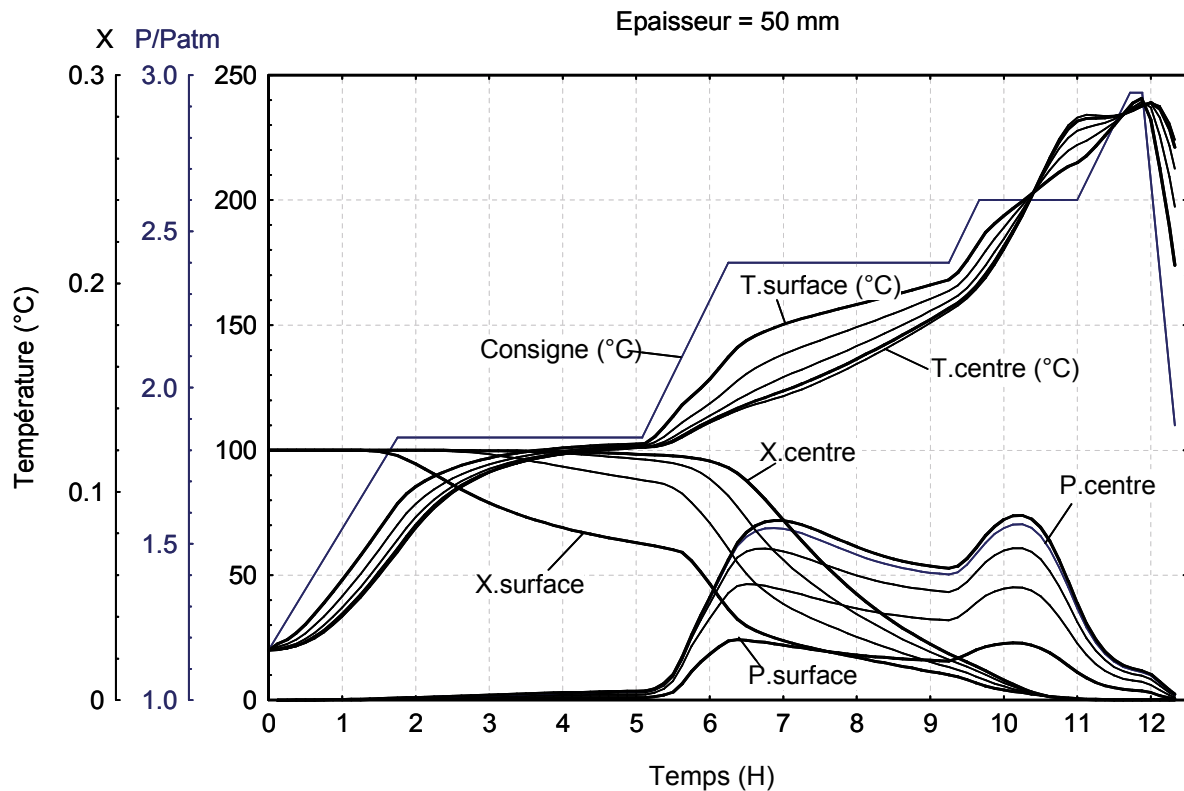


Fig.IV. 23 : Simulation du traitement thermique d'un échantillon de hêtre de 50 mm d'épaisseur à partir d'une programmation industrielle. Evolution des trois variables d'états : température, pression, teneur en eau

Différentes solutions aux problèmes d'homogénéité liés aux conditions opératoires sont envisageables. Les plus onéreuses à mettre en œuvre sont le couplage du chauffage convectif avec d'autres sources de production de chaleur comme le chauffage par micro-onde, par haute fréquence,... Une autre solution moins onéreuse pourrait être le chauffage alterné. C'est-à-dire une montée en température suivie d'une période de refroidissement. Ce cycle peut être unique ou répétitif et placé en différents instants. L'objectif est de minimiser les différences de température entre le cœur et la surface, essentiellement lorsqu'on atteint les températures de palier final. En reprenant comme valeur de consigne l'exemple précédent, nous avons cherché à réduire l'écart de température observé entre 200 et 243°C. Nous avons fixés le palier à 175°C comme point de départ, l'étape de séchage restant inchangée. Nous avons procédé par affinage des paramètres de durée et de température du chauffage alterné. Le palier à 200°C a été remplacé par un seul cycle avec un refroidissement à 175°C avant la remontée vers 243°C. Les résultats sont donnés dans la **Fig.IV. 24**. Le premier cycle a permis d'une part de rapprocher les températures en surface et à cœur dès 180°C et d'autre part d'éviter l'inversion des températures vers 200°C. Les deux températures ont ensuite évolué vers 243°C avec pratiquement la même cinétique. A ce niveau du traitement, on constate que tous les points de

la pièce de bois ont subi la même température. Cet exercice a montré qu'il était possible d'améliorer, par une simple modification de la consigne de températures, l'homogénéité du traitement. Cette technique a cependant des limites et ne peut être appliquée lorsqu'on atteint la phase endothermique, l'emballement des températures étant incontrôlable.

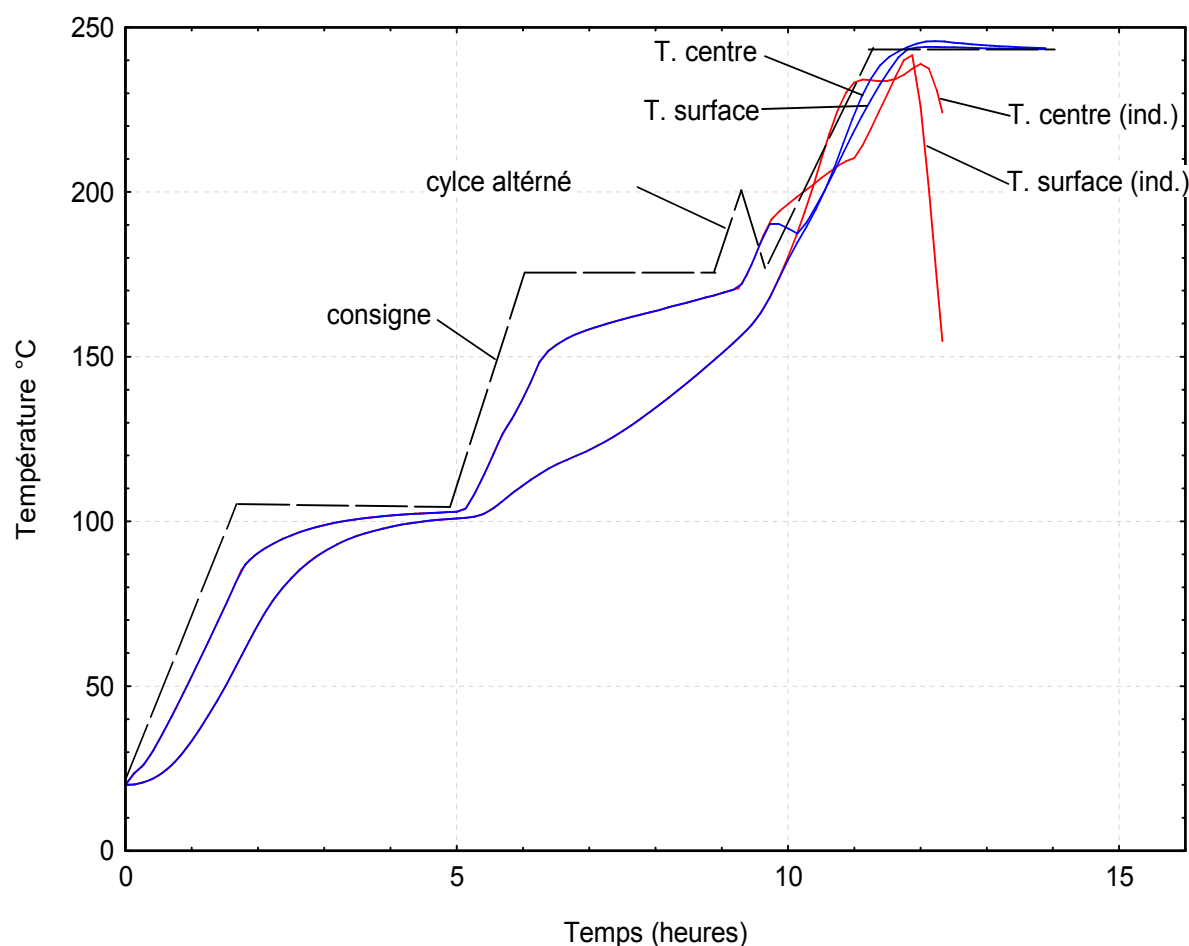


Fig.IV. 24 : Modification de la table industrielle par ajout d'un cycle alterné (T.ind. représente les températures avant modification)

IV.4 - CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons adapté un modèle de séchage du bois à la pyrolyse basse température. Partant d'une base numérique existante, un modèle de pyrolyse a été intégré dans le modèle de transport. Les mécanismes classiques de transfert de chaleur et de matière, ainsi que les réactions chimiques essentielles au niveau de la particule ont été prises en compte.

Un modèle à sept réactions compétitives décrivant la dégradation thermique des principaux constituants du bois a été retenu. Les données cinétiques ainsi que les formulations physiques

des propriétés thermo-physiques ont été choisies dans la littérature. Nous avons fait l'hypothèse d'une porosité constante au cours de la pyrolyse. La chimie de la décomposition du solide en matières volatiles a été traitée de façon simplifiée, notamment avec l'hypothèse d'un mélange gazeux parfaitement homogène et constitué uniquement de dioxyde de carbone (CO_2).

Le modèle proposé a permis de simuler correctement l'évolution de la température et de la pression dans des conditions de chauffe extrêmes. Il a été possible, par une comparaison avec l'ensemble des résultats expérimentaux de déterminer les paramètres cinétiques propres au matériau étudié et plus particulièrement les enthalpies des réactions de pyrolyse.

Ce modèle a répondu à nos attentes en permettant une analyse du rôle de chaque phénomène et des interactions ce qui n'était pas possible sur la base des résultats expérimentaux. C'est en particulier le cas pour décrire la décomposition thermique des hémicelluloses, cellulose et lignine.

Les surpressions internes observées essentiellement durant la montée en température et le palier final ont pu être identifiées et attribuées respectivement à l'évaporation de l'eau, à la dilatation du mélange gazeux et à la production des gaz de pyrolyse.

Dans le cas d'échantillons d'épaisseurs plus importantes, la vitesse de réaction augmente due à une forte évaluation de la température du gaz et de la particule solide.

La difficulté pour les gaz de pyrolyse de sortir de la matrice poreuses s'est traduit par une augmentation de la pression interne.

L'étude de sensibilité actuelle s'est volontairement limitée au choix de deux paramètres, la perméabilité gazeuse et l'enthalpie des réactions de pyrolyse. Cette approche a cependant étayé significativement les résultats. La prochaine étape sera d'étendre celle-ci à l'ensemble des paramètres jugés déterminants dans le processus. En effet comme nous l'avons souligné, ces paramètres sont très variables à la fois selon les conditions opératoires, et d'une essence de bois à une autre.

Le raffinement du modèle par la prise en compte des réactions secondaires, essentiellement au niveau du mécanisme de dégradation des hémicelluloses a montré que dans notre plage d'étude la température du bois était fortement dépendante de l'évolution de ce composé. L'expérience a montré qu'il existait une pause transitoire durant laquelle les températures étaient généralement sous estimées. Dans ce cas, nous avons attribué les écarts importants entre les expériences et la modélisation à une imprécision sur les valeurs réelles des paramètres cinétiques et physiques retenues ou encore le découplage du modèle de pyrolyse et du modèle de transport. Une mesure affinée des paramètres cinétiques et des constantes thermo-physiques pourraient contribuer à une amélioration significative de notre modèle.

De part sa formulation physique rigoureuse, nous possédons aujourd'hui un outil capable de prédire, en quelques secondes seulement, les profils de température, de pression et de dégradation des différents constituants du bois en condition de transfert intense. Par une optimisation du modèle à l'échelle de la macro-particule, le code *TransPore* peut à la fois jouer un double rôle de caractérisation des paramètres thermo-physiques difficilement accessibles par l'expérimentation et d'ajustement de conduites du procédé judicieuses.

CONCLUSION

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Grâce à ce double travail d'expérimentation et de modélisation, nous avons cherché à approfondir notre compréhension des phénomènes thermo-physiques au cours de la pyrolyse basse température d'un échantillon de bois massif. Notre travail explorait deux approches : d'une part la micro-particule avec la caractérisation des mécanismes fondamentaux générés dans le bois par le traitement thermique avec pour objectif la validation par le calcul d'un modèle cinétique (chapitre II) et d'autre part la macro-particule, avec la prise en compte, par simulation numérique, de ces mécanismes afin de prédire le comportement d'une pièce de bois massif (chapitre IV).

Généralement deux approches sont utilisées dans la modélisation de la pyrolyse de la biomasse. Nous avons retenu celle consistant à prédire le comportement global du bois à partir de l'évolution de ses principaux constituants pour lesquels différents mécanismes réactionnels ont été proposés. Ce modèle de pyrolyse a, par la suite, été intégré dans un code monodimensionnel de calcul des transferts couplés de chaleur, de masse et de quantité de mouvement développé pour le séchage du bois. Le bilan énergétique tient compte de la conduction, de la chaleur latente de vaporisation, de la chaleur différentielle de sorption et de la chaleur des réactions de pyrolyse. La prise en compte de la pression, résultant d'un bilan du flux et du volume de la phase gazeuse constituée d'air, de vapeur d'eau et des gaz de pyrolyse, permet à cet outil numérique de présenter des résultats en configuration de transferts intenses. La précision, la rapidité, la fiabilité et la modularité de ce code numérique offrent un large spectre de configuration (nature du matériau et du processus, géométrie...) élargissant ainsi le champ d'application du modèle.

Bien qu'il reste de nombreuses améliorations possibles, en particulier au niveau de l'optimisation des paramètres cinétiques et physiques, de la prise en compte de la spécificité des gaz de pyrolyse, de la méthode de calcul, ce modèle a par sa similitude avec les résultats expérimentaux validé les hypothèses et la mise en équations choisies. Ce travail a permis de souligner l'importance de la perméabilité gazeuse et des enthalpies des réactions, paramètres auxquels le modèle est très sensible. De part sa formulation physique rigoureuse, nous possédons aujourd'hui un outil capable de prédire en quelques secondes seulement les profils de température, de pression et de dégradation des différents constituants du bois chauffé à

haute température. Parallèlement, nous avons caractérisé des échantillons de bois massifs soumis à différents traitements thermiques par spectrométrie en réflexion diffuse dans le proche infrarouge (SPIR). Les résultats ont montré qu'il était possible d'une part de discriminer des échantillons de bois ayant subi différents traitements thermiques et d'autre part de retracer l'historique thermique d'une pièce de bois dans son épaisseur. La SPIR semble ainsi une technique prometteuse qui devrait nous permettre de valider les profils de dégradation simulés par le code de calcul.

Concernant l'étude de la pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la micro-particule, il faut retenir que :

- la pyrolyse du bois et de ses principaux constituants prennent place au travers d'un réseau de réactions parallèles et compétitives qui peuvent être observées par analyse thermogravimétrique. Après une phase de séchage endothermique (80 – 120°C), le bois est sujet à une dégradation thermique exothermique à partir de 200°C qui s'accompagne d'une perte de masse importante après 240°C. De manière générale, la pyrolyse du bois sera fréquemment décrite par un modèle de réactions parallèles et indépendantes décrivant la décomposition individuelle des constituants majeurs : cellulose, hémicelluloses et lignine. Ce mécanisme permet globalement de rendre compte des cinétiques constatées expérimentalement, c'est-à-dire une perte de masse à basse température (190 - 220°C) correspondant à la décomposition des hémicelluloses et dans une moindre mesure à celle des lignines et une autre à plus haute température (240 – 270°C) attribuée à la décomposition des hémicelluloses, de la cellulose et de la lignine.
- La cellulose, qui ne se dégrade qu'au-delà de 300°C, est thermiquement le composé le plus stable du bois. Sa décomposition peut être décrite, soit par une réaction unique d'ordre 1 avec des énergies d'activation comprises entre 210 et 280 kJ/mole, soit par un mécanisme mettant en jeu plusieurs réactions. Nous avons retenu le modèle de Broido-Shafizadeh décrit par deux réactions parallèles et compétitives (déshydratation à basse température (220°C) et dépolymérisation au-dessus de 280°C) avec des énergies d'activations égales à 147 et 238 kJ/kg.
- La lignine est un polymère tridimensionnel, riche en unité méthoxyle qui se dégrade très lentement à partir de 150°C. Des analyses spectrales ont révélé qu'à partir de 140°C, il y aurait déjà une dégradation des fonctions aldéhydes (Nuopponen 2004). Lors d'une élévation de température, des analyses en RMN ont montré que la rigidification de ce polymère était essentiellement liée à des réactions de thermo-réticulation. L'étude thermogravimétrique a

montré que la dégradation de ce polymère pouvait être modélisé par une réaction unique d'ordre 1, les énergies d'activation pouvant alors varier 30 à 130 kJ/mole.

- Les hémicelluloses du bois sont des polysaccharides thermiquement sensibles. Ils se décomposent rapidement au-delà de 230°C et le temps de vie des pentosanes (xylanes) ne serait que de 15 minutes à 260°C. Souvent décrit par un schéma mono-réactionnel, des travaux ont montré qu'un mécanisme en deux étapes et quatre réactions indépendantes semblait le mieux adapté :

- Une première phase ($< 250^{\circ}\text{C}$) rapide aboutit à la formation de matières volatiles et d'un solide intermédiaire de manière compétitive.
- Une deuxième phase plus lente se produisant à des températures supérieures à 250°C donnant du charbon et du gaz à partir du produit intermédiaire.

- La chaleur de réaction de pyrolyse a souvent été rapportée comme endothermique, exothermique ou la combinaison des deux. Globalement, les réactions exothermiques démarrent vers 180-200°C. Les résultats expérimentaux, montrent que cette exothermicité est principalement due à la présence des réactions secondaires. La chaleur de la réaction de pyrolyse restant un des paramètres les plus difficiles à évaluer, les valeurs relevées dans la littérature sont très nombreuses et très variées : de -2300 kJ/kg à 418 kJ/kg pour le bois, de -510 à 120 kJ/kg pour la cellulose, de -455 à 79 kJ/kg pour les lignines et de -363 à 42 kJ/kg pour les hémicelluloses. Ce manque de précision, souvent attribué aux conditions expérimentales, nous a permis de disposer d'un certain degré de liberté pour ajuster notre modèle.

Le bois est un bio-composite composé de trois polymères (la cellulose, les hémicelluloses et la lignine). Cette composition chimique étant certainement la composante qui influe fortement les mécanismes réactionnels et donc l'impact sur la qualité du produit final, il serait intéressant pour la suite de cette étude d'approfondir les points suivants :

- Détermination précise de la chaleur de réaction de pyrolyse pour chacun des mécanismes réactionnels décrits dans notre modèle.
- Elargissement de cette étude aux biomasses lignocellulosiques dont la composition chimique peut varier considérablement.

Notre démarche scientifique partant de la connaissance fondamentale (échelle de la microparticule) et tendant vers le procédé industriel en utilisant la modélisation comme pont n'a pu être possible qu'en mettant en œuvre des dispositifs expérimentaux spécifiques et

performants. Si aujourd'hui la prise de température dans le bois est chose aisée, il en est tout autre pour la mesure de la pression interne. Grâce au progrès de la miniaturisation, nous avons amélioré la méthode développée par Perré en adaptant des capteurs de pression de nouvelles générations. Des avancées significatives ont été réalisées dans ce domaine grâce notamment à la mise au point d'un dispositif de serrage pouvant s'adapter à la géométrie de l'échantillon. Des capteurs embarqués ont été expérimentés mais leur sensibilités à la température et à l'humidité du bois ont montré leurs limites.

Partant d'un réacteur expérimental très basique, nous avons amélioré ce dispositif afin de contrôler grâce au développement d'un programme informatique l'ensemble des paramètres liés au traitement thermique du bois. La possibilité de coupler en parallèle un chromatographe en phase gazeuse devrait permettre d'identifier les composés gazeux émis durant la pyrolyse. Ces données seront très importantes pour alimenter le code numérique.

L'étude concernant la caractérisation du traitement thermique par spectrométrie proche infra-rouge a montré une technique intéressante et prometteuse. Les avancées significatives dans ce domaine ont porté essentiellement sur la méthode mise en œuvre, c'est à dire une phase de calibration avec des petites éprouvettes et une phase de caractérisation du traitement sur des échantillons de fortes épaisseurs. Des travaux sont en cours pour élargir la gamme de calibration aux hautes températures.

Concernant l'étude de la pyrolyse ménagée du bois à l'échelle de la macro-particule, il faut retenir que :

- La température interne détermine les caractéristiques des réactions de pyrolyse. Tous les paramètres affectant cette température (vitesse de chauffe, palier final) et le temps de résidence des matières volatiles (fissuration, retrait) influenceront la distribution des produits issus de la pyrolyse (gaz, solides, goudrons).
- Le dépassement de la température de consigne observée est attribuée à une réaction globalement exothermique. Cette exothermicité, principalement due aux réactions secondaires, sera plus marquée pour les fortes épaisseurs, les gaz de pyrolyse ayant plus de difficultés pour sortir de la matrice poreuse.
- La surpression interne est respectivement due à la vaporisation de l'eau, à la dilatation du mélange gazeux (eau vapeur + air sec) et aux gaz de pyrolyse. En fonction de différents

paramètres comme l'épaisseur de l'échantillon, l'humidité initiale ou encore la durée du palier de séchage, on observera un certain degré d'épaulement des différents pics de pression.

La modélisation mathématique des transferts couplés de chaleur et de matière s'est appuyée sur un code de séchage : *TransPore*. Selon ses auteurs, ce code qui n'a cessé d'être amélioré durant ces dernières années, en fait un des outils numériques les plus performants du moment. Nous avons choisi la version 1-D parce qu'elle est tout à fait propice à l'étude de la pyrolyse ménagée. Les modifications apportées à la version de base ont été :

- l'ajout d'un module « réactions chimiques »,
- la création d'un fichier « conditions limites »,
- la prise en compte des gaz de pyrolyse dans la pression gazeuse totale.

Les résultats expérimentaux et théoriques ont montré une restitution relativement réaliste des différents événements pyrolytiques. Dans ce sens, le code devrait non seulement nous aider dans l'établissement de conduites judicieuses mais également nous autoriser à identifier les paramètres dont les valeurs relevées dans la littérature sont souvent très dispersées. C'est en particulier le cas pour la chaleur de pyrolyse et les constantes de vitesse.

Les points qui seront à approfondir pour la poursuite de ce travail sont :

- la validation des profils de dégradation prédits par le code par spectrométrie en réflexion diffuse dans le proche infrarouge (SPIR), il s'agira en particulier d'élargir le champ de calibration aux plus hautes températures ,
- la prise en compte des variations dimensionnelles du solide (retrait) durant le traitement thermique et de la spécificité des gaz de pyrolyse dans le bilan énergétique,
- l'adaptation du modèle aux plus hautes températures et l'étude de l'influence de la pression externe sur les équilibres réactionnels. Nous savons aujourd'hui que la pyrolyse lente sous pression augmente les rendements en charbon et modifie la quantité et la qualité des gaz condensables et incondensables,
- le transfert souhaitable des acquis du 1-D vers la version 2-D de *TransPore* pour prendre en considération l'anisotropie du bois sur les paramètres thermo-physiques : perméabilité, diffusion, conductivité thermique... Le gain d'une dimension d'espaces devrait autoriser la simulation de phénomènes radicalement différents. Cependant la version 1-D reste un outil privilégié car elle peut donner une approximation réaliste de la plupart des situations. Par exemple, les planches traitées en conditions industrielles ont des dimensions généralement

longues dans la direction longitudinale et courtes dans la direction tangentielle. Dans ce cas, les événements pyrolytiques peuvent être décrits par *TransPore* 1-D avec les flux de chaleur et de masse perpendiculaire à la fibre.

- l'étendue des connaissances à la simulation des transferts de masse et de chaleur dans une pile de bois. Un programme de recherche français consacré à l'amélioration des connaissances sur le bois traité par la chaleur est en cours avec pour base de travail les acquis de cette étude.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques :

- Agrawal, R. K. (1988a). "Kinetics of reaction involved in pyrolysis of cellulose. 1. The three reaction model." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **66**, pp. 403-411.
- Agrawal, R. K. (1988b). "Kinetics of reaction involved in pyrolysis of cellulose. 1. The three reaction model." *Can J Chem Eng* **66**, pp. 413-418.
- Akita, K. (1956). *Bull. Fire Prevention Soc. Japan*. **5**, pp. 43.
- Akita, K. and M. Kase (1967). "Determination of kinetics parameters for pyrolysis of cellulose and cellulose treated with ammonium phosphate by differential thermal analysis and thermal gravimetric analysis." *Journal of Applied Polymer Science* **5**(part A-1), pp. 833-848.
- Alen, R., E. Kuoppala, *et al.* (1996). "Formation of the main degradation compound groups from wood and its components during pyrolysis." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **36**, pp. 137-148.
- Alves, S. S. and J. L. Figueiredo (1988). "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials by multistage isothermal thermogravimetry." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **13**(1-2), pp. 123-134.
- Alves, S. S. and J. L. Figueiredo (1989). "A model for pyrolysis of wet wood." *Chemical Engineering Science* **44**(12), pp. 2861-2869.
- Alves, S. S. and J. L. Figueirido (1989). "Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **17**, pp. 37-46.
- Antal, M. J. (1983). Biomass pyrolysis: a review of the literature, part 1: Carbohydrate pyrolysis. *Advances in solar energy*. K. W. Boer and J. A. Duffie. **11**, pp. 61-111.
- Antal, M. J., H. L. Friedman, *et al.* (1980). "Kinetics of cellulose pyrolysis in nitrogen and steam." *Combustion Science and Technology* **21**, pp. 141-152.
- Antal, M. J. and G. Varhegyi (1995). "Cellulose pyrolysis kinetics: the current state of knowledge." *Industrial and Engineering Chemistry* **34**, pp. 703-717.
- Antal, M. J., G. Varhegyi, *et al.* (1998). "Cellulose pyrolysis kinetics : revisited." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **37**(2), pp. 1267-1275.
- Antal, M. J. J. (1983). Biomass pyrolysis: a review of the literature, part 2: lignocellulose pyrolysis. *Advances in solar energy*. J. A. D. K.W. Boer. New-York 2, Plenum, pp. 175-255.
- Arcate, J. (2002). "Marchés et technologies pour le bois torréfié en 2002." *Bois Energie* **6**, pp.
- Arseneau, D. F. (1961). "The differentiel thermal analysis of wood." *Can J Chem Eng* **39**, pp. 1915-1919.
- Arseneau, D. F. (1971). "Competitive reactions in the thermal decomposition of cellulose." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **49**, pp. 632-638.
- Avat, F. (1993). Contribution a l'etude des traitements thermiques du bois (20-300 C): transformations chimiques et caracterisations physico-chimiques. Saint-Etienne, Ecole nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pp. 237.
- Baillères, H., F. Davrieux, *et al.* (2002). "Near infrared analysis as a tool for rapid screening of some major wood characteristics in a eucalyptus breeding program." *Annals of Forest Science* **59**, pp. 479 - 490.
- Bamford, C. H., J. Crank, *et al.* (1946). The combustion of wood. part 1. *Proceedings of the cambridge philosophical society*.
- Baumberger, S., P. Dole, *et al.* (2002). "Using Transgenic Poplars to Elucidate the Relationship between the Structure and the thermal properties of lignins." *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **50**(8), pp. 2450-2453.

- Baumberger, S., I. Mila, et al. (2002).** Lignines et environnement : de la préservation du bois à l'élaboration de plastiques biodégradables. Grignon, Les rencontres de l'INA, 9 et 10 avril, pp.
- Beall, F. C. (1971).** "Differential calometric analysis of wood and wood components." *Wood Science & Technology* **5**, pp. 159-175.
- Beall, F. C. and H. W. Eickner (1970).** "Thermal degradation of wood components : a review of the literature." *FPL Research Paper n° 130, USDA Forest Products Laboratory*, pp.
- Beaumont, O. (1981).** Pyrolyse extractive du bois, Ecole des Mines de Paris, pp.
- Beaumont, O. and Y. Schwob (1984).** "Influence of physical and chemical parameters on wood pyrolysis." *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development* **23**(4), pp. 637-641.
- Bertrand, D. and E. Dufour (2000).** La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques. Collection sciences et techniques agroalimentaires. Tec and Doc, pp.
- Bhuiyan, M., N. Hirai, et al. (2001).** "Effect of intermittent heat treatment on crystallinity in wood cellulose." *J wood sci* **47**(5), pp. 336-341.
- Bilbao, R., J. F. Mastral, et al. (1997).** "The influence of the percentage of oxygen in the atmosphere on the thermal decomposition of lignocellulosic materials." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **42**, pp. 189-202.
- Bilbao, R., J. F. Mastrala, et al. (1997).** "Kinetic study for the thermal decomposition of cellulose and pine sawdust in an air atmosphere." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **39**(1), pp. 53-64.
- Bilbao, R., A. Millera, et al. (1989).** "Kinetics of weight loss by thermal decomposition of xylan and lignin. Influence of experimental conditions." *Thermochimica Acta* **143**, pp. 137-148.
- Blazek, J., P. Buryan, et al. (2001).** "Study of the thermal degradation of lignin in the inert atmosphere." *Entropie* **235/236**, pp. 6-11.
- Bonhke, I. (1993).** Etude expérimentale et théorique des traitements thermiques du bois. Caractérisation physico-mécanique des bois traités. Saint-Etienne, Ecole nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, pp. 205.
- Boonstra, M., b. Tjeerdsma, et al. (1998).** Thermal modification of non-durable wood species. 1. The PLATO technology : thermal modification of wood. *International Resaerch Group on Wood Preservation*, Document no. IRG/WP 98-40123.
- Bourgois, J., M. C. Bartholin, et al. (1989).** "Thermal treatment of wood: analysis of the obtained product." *Wood Science and Technology* **23**(4), pp. 303-310.
- Bourgois, J. and R. Guyonnet (1988).** "Characterization and Analysis of Torrefied Wood." *Wood Science & Technology* **22**, pp. 143-155.
- Bradbury, A. G. W., Y. Sakai, et al. (1979).** "A kinetic model for pyrolysis of cellulose." *Combustion Science and Technology* **23**, pp. 3271-3280.
- BRE-CT-5006, E. B. (1998).** Upgrading of non durable wood species by appropriate pyrolysis thermal treatment., EC-Industrial & Materials Technologies Programme (Brite-EuRam III), pp. 17.
- Broido, A. and M. Weinstein (1970).** "Thermogravimetric analysis of ammonia-swelled cellulose." *Combustion Science and Technology* **1**, pp. 243-251.
- Broido, A. and M. Weinstein (1971).** "Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose." *Combustion Science and Technology* **3**, pp. 285-296.
- Brown, D. J. (1982).** "the questionnable use of the Arrhenius to describe cellulose and wood pyrolysis." *Thermochimica Acta* **54**, pp. 377-379.

- Bryden, K. M. (1998).** Computational modeling of wood combustion. *mechanical engineering*. Madison, University of Wisconsin, pp. 185.
- Bryden, K. M., K. W. Ragland, et al. (2002).** "Modeling thermally thick pyrolysis of wood." *Biomass and Bioenergy* **22**(1), pp. 41-53.
- Carrasco, F. (1993).** "The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparaison between established methods and the general analytical equation." *Thermochimica Acta* **213**, pp. 115-134.
- Chan, W. R., M. Kelbon, et al. (1985).** "Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of large biomass particle." *Fuel* **64**, pp. 1505-1513.
- Chanrion, P. and J. Schreiber (2002).** *Bois traité par haute température*. Paris.
- Chornet, E. and C. Roy (1980).** "Compensation effect in the thermal decomposition of cellulosic materials." *Thermochimica Acta* **42**, pp. 389-393.
- Cirad (1998).** Etude du marché européen du bois torréfié à usage bois d'oeuvre. Montpellier, Cirad, pp. 38.
- Comstock, G. L. and W. E. Côté (1968).** "Factors affecting permeability and pit aspiration in coniferous sapwood." *Wood Science & Technology* **2**, pp. 279-291.
- Cozzani, V., A. Lucchesi, et al. (1997).** "A new method to determine the composition of biomass by thermogravimetric analysis." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **75**, pp. 127-133.
- CTBA, (2003).** Bois traité par haute température. Paris, pp. 18.
- Di Blasi, C. (1994(a)).** "Numerical simulation of cellulose pyrolysis." *Biomass and Bioenergy* **7**(1-6), pp. 87-98.
- Di Blasi, C. (1998).** "Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **47**(1), pp. 43-64.
- Di Blasi, C. and M. Lanzetta (1997).** "Intrinsic kinetics of isothermal xylan degradation in inert atmosphere." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **40-41**, pp. 287-303.
- Di Blasi, C. and G. Russo (1994(b)).** Modelling of transport phenomena and kinetics of biomass pyrolysis. *Advances in thermochemical biomass conversion*. A. V. Bridgwater. New York, Blackie Academic and Professional. **2**, pp. 906-921.
- Dirol, D. and R. Guyonnet (1993).** The improvement of wood durability by retification process. *24th Annual meeting from the International Research Group on Wood Preservation*, Orlando-USA.
- Emsley, A. M. and G. C. Stevens (1994).** "Review : Kinetics and mechanisms of the low-temperature degradation of cellulose." *Cellulose*(1), pp. 26-56.
- Fairbridge, C., R. A. Ross, et al. (1978).** "A kinetic and surface study of the thermal decomposition of cellulose powder in inert and oxydation atmospheres." *Journal of Applied Polymer Science* **22**, pp. 497-510.
- Faix, O. (1992).** Fourier transform infrared spectroscopy. *Methods in lignin chemistry*. S. Y. Lin and C. W. Dence. New York, Berlin, Heidelberg, Springer Verlag, pp. 83-109.
- Fengel, D. and D. Grosser (1976).** Holz, Morphologie und Eigenschaften. *Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie*. Weinheim, Verlag Chemie. **12**, pp. 669-679.
- Fengel, D. and G. Wegner (1989).** *Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlin, Germany, Walter de Gruyter.
- Fischer, T., M. Hajaligol, et al. (2002).** "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62**, pp. 331-339.
- Fisher, T., M. Hajaligol, et al. (2002).** "Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62**, pp. 331-349.

- Florentin, G. H. (2003).** "Research priorities for construction timber and wood from now until 2005. - Quelles priorites pour la recherche sur le bois dans la construction d'ici 2005?" *CTBA Info*(99), pp. 17-20.
- Fredlund, B. (1988).** A model for heat and mass transfert in timber structures during fire, Lund University, Sweden, pp.
- Freeman, E. S. and B. Carroll (1958).** *Journal de Chime-Physique* **62**, pp. 394.
- Gardner, D. J., T. P. Schulz, et al. (1985).** "The pyrolitic behavior of selected lignin preparations." *Journal of wood Chemistry and Technology* **5**(1), pp. 85-110.
- Ghetti, P., L. Riccaa, et al. (1996).** "Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products." *Fuel* **75**(5), pp. 565-573.
- Gierlinger, N., M. Schwanninger, et al. (2002).** "Rapid determination of heartwood extractives in Larix sp. by means of FT-NIR." *Journal of Near infrared spectroscopy* **10**, pp. 203-214.
- Gindl, W. and A. Teischinger (2002).** "The potential of VIS- and NIR-Spectroscopy for the nondestructive evaluation of grain-angle in wood." *Wood and Fiber Science* **34**(4), pp. 651-656.
- Glaister, D. S. (1987).** The prediction of chemical kinetic, heat and mass transfer processes during the one-and two dimensionel pyrolysis of a large wood pellet. Washington, University of Washington, pp.
- Gronli, M., M. J. J. Antal, et al. (1999).** "Round-robin study of cellulose pyrolysis kinetics by thermogravimetry." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **38**(6), pp. 2238-2244.
- Gronli, M., G. Varhegyi, et al. (2002).** "Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood." *Industrial and engineering chemistry research* **41**(17), pp. 4201-4208.
- Gronli, M. G. (1996).** A theorical and experimental study of the thermal degradation of biomass pyrolysis, wood, tar, char. Trondheim, Universitete 1 Trondheim, pp. 342.
- Gronli, M. G. (2000).** "Mathematical model for wood pyrolysis - comparison of experimental measurements with model predictions." *Energy & fuel* **14**, pp. 791-800.
- Gronli, M. G., L. H. Sorensen, et al. (1992).** Thermogravimetric analysis of four scandinavian wood species under non isothermal conditions. *Nordic Seminar on biomass combustion*, Trondheim.
- Harrington, J. (1996).** softwood structure, <http://www.mech.canterbury.ac.nz/sp>, pp.
- Havens, J. A., H. T. Hashemi, et al. (1972).** "A mathematical model of the thermal decomposition of wood." *Combustion Science and Technology* **5**, pp. 91-98.
- Helsen, L. and E. Van den Bulck (2000).** "Kinetics of the low-temperature pyrolysis of chromated copper arsenate-treated wood." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **53**, pp. 51-79.
- Hinterstoisser, B., M. Schwanninger, et al. (2003).** Surface analyses of chemically and thermally modified wood by FT-NIR. *The first European conference on wood modification*, Ghent, Belguim, European thematic network for wood modification.
- Hoffmeyer, P. and J. G. Pedersen (1995).** "Evaluation of density and strength of Norway spruce by NIRS." *Holz als Roh und Werkstoff* **53**, pp. 165 - 170.
- Jakab, E., O. Faix, et al. (1997).** "Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **40-41**, pp. 171-186.

- Jakab, E., O. Faix, *et al.* (1995). "Thermogravimetry/mass spectrometry study of 6 lignins within the scope of an international round robin test." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **35**, pp. 167-179.
- Kacik, F., D. Kacikova, *et al.* (1999). "Changes of maple wood lignin (*Acer pseudoplatanus* L.) due to hydrothermal treatment." *Drevarsky Vyskum/Wood Research* **44**(1), pp. 31-40.
- Kamdem, D., A. Pizzi, *et al.* (2002). "Durability of heat-treated wood." *Holz als Roh und Werkstoff* **60**(1), pp. 1-6.
- Kamdem, P., A. Pizzi, *et al.* (2000). "Heat treated timber : potentially toxic byproducts presence and extent of wood cell wall degradation." *Holz als Roh-und Werkstoff* **58**(4), pp. 253-257.
- Kansa, E. J., H. E. Perlee, *et al.* (1977). "Mathematical model of wood including internal forced convection." *Combustion and Flame* **29**, pp. 311-324.
- Klason, P. (1914). *J.Prakt.Chem.*, **XC** **413**, pp.
- Kotilainen, R., R. Alen, *et al.* (1999). "Changes in the chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*) at 160-260 °C under nitrogen and air atmospheres." *Paperi ja Puu/Paper and Timber* **81**(5), pp. 384-388.
- Kotilainen, R. A., T. J. Toivanen, *et al.* (2000). "FTIR Monitoring of Chemical Changes in Softwood During Heating." *Journal of wood chemistry and technology* **20**(3), pp. 307-320.
- Kotilainen, R. (2000). Chemical changes in wood during heating at 150-260°C. Department of Chemistry. Finland, University of Jyväskylä, pp. 51.
- Koufopoulos, C. A., G. Mashio, *et al.* (1989). "Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass component." *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **67**, pp. 75-84.
- Koufopoulos, C. A., N. Papayannakos, *et al.* (1991). *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **69**, pp. 907.
- Kung, H. C. (1972). "A mathematical model of wood pyrolysis." *Combustion Flame* **18**(11), pp. 185-195.
- Kung, H. C. and A. S. Kalelkar (1973). "On the heat of reaction in wood pyrolysis." *Combustion Flame* **20**, pp. 91-103.
- Labat, j., P. Castera, *et al.* (2000). Etude de caractérisation du pin maritime rétifé. Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt, Soustons,, Journées Techniques de la Chambre de Commerce et d'Industrie des Landes, DRIRE Aquitaine,, pp. 25.
- Ladevie, B. (1998). Mise au point de dispositifs de caractérisation thermophysique de matériaux isolants solides ou pateux. Extention aux fluides cisailés. Mécanique. Bordeaux, ENSAM, pp. 165.
- Lee, C., R. F. Chaiken, *et al.* (1976). Charring pyrolysis of wood in fires by laser simulation. *Sixteenth symposium International on Combustion*, Pittsburgh.
- Leithoff, H. and R. Peek (1998). "Hitzebehandlung - eine Alternative zum chemischen Holzschutz." *Holzschutz-Tagund*, pp. 97-108.
- Lipska, A. E. and W. J. Parker (1965). "Kinetics of the pyrolysis of cellulose in the temperature range 250-300C." *Journal of Applied Polymer Science* **10**, pp. 139-153.
- Maa, P. S. and R. C. Bailie (1973). "Influence of particle sizes and environmental conditions on high temperature pyrolysis of material -I (theoretical)." *Combustion Science and Technology* **7**, pp. 257-269.
- Martens, H. and T. Naes (1987). Multivariate calibration by data compression. *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*. P. Williams and K. Norris. Saint-Paul, USA, American of cereal chemists, Inc., pp. 57-84.

- Meder, R., S. Gallagher, et al. (1994).** "Prediction of wood chip and pulp and paper properties via multivariate analysis of spectral data." *Appita.J* **48**, pp. 479-484.
- Melaaen, M. C. and M. Gronli (1997).** Modelling and simulation of moist wood drying and pyrolysis. *Developments in thermochemical biomass conversion*. A. V. Bridgewater and D. B. G. Boocock. London, Blackie Academic and Professional, pp. 132-146.
- Michell, A. J. (1995).** "Pulpwood quality estimation by near-infrared spectroscopic measurements on eucalyptus wood." *Appita.J* **48**, pp. 425-428.
- Miller, R. S. and J. Bellan (1997).** "A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics." *Combustion Science and Technology* **126**, pp. 97-137.
- Milosavljevic, I. and E. M. Suuberg (1995).** "Cellulose thermal decomposition kinetics: Global mass loss kinetics." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **35**, pp. 653-662.
- Mok, W. S.-L. and M. J. Antal (1983a).** "Effects of pressure on biomass pyrolysis. II. Heats of reaction of cellulose pyrolysis." *Thermochimica Acta* **68**, pp. 165-186.
- Mouras, S., P. Girard, et al. (2002).** "Physical properties of non durable woods with a low temperature pyrolysis treatment. - Propriétés physiques de bois peu durables soumis à un traitement de pyrolyse ménagée." *Annals of Forest Science* **59**(3), pp. 317-326.
- Napoli, A., P. Perré, et al. (2003).** Caractérisation des propriétés de transfert dans le bois : méthodes rapides pour la détermination en routine de la diffusivité massique et de la conductivité thermique. France, Ademe, pp. 39.
- Nevell, T. P. and S. H. Zeronian (1985).** *Cellulose Chemistry and its Applications*. New York.
- Nunn, T. R., M. R. Howard, et al. (1985).** "Products compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood." *Industrial & Engineering Chemistry, Process Design and Development* **24**, pp. 836-844.
- Nuopponen, M. (2004).** Chemical modification in heat-treated wood studied by FTIR, FTVIS and UV resonance Raman (UVPR) spectroscopies. HUT, Finland, University of Technology, laboratory of Forest Products Chemistry, pp. 4.
- Olek, W., J. Weres, et al. (2003).** "Effects of thermal conductivity data on accuracy of modeling heat transfer in wood." *Holzforschung* **57**, pp. 317 - 325.
- Orfão, J. J. M., F. J. A. Antunes, et al. (1999).** "Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model." *fuel* **78**, pp. 349-358.
- Orfão, J. J. M. and J. L. Figueiredo (2001).** "A simplified method for determination of lignocellulosic materials pyrolysis kinetics from isothermal thermogravimetric experiments." *Thermochimica Acta* **380**(1), pp. 67-78.
- Osborne, B. G., T. Fearn, et al. (1993).** *Practical NIR spectroscopy with application in food and beverage analysis*. Harlow, England, Logman Scientific & Technical.
- Pan, W.-P. and G. N. Richards (1989).** "Influence of metal ions on volatile products of pyrolysis of wood." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **16**(2), pp. 117-126.
- Patankar, S. V. (1980).** *numerical heat transfert and fluid flow*. New-York.
- Pavlat, A. E. and K. S. Gregorski (1985).** Thermoanalytical studies of carbohydrate pyrolysis. *Fundamentals of thermochemical Biomass Conversion*. R. POverend, T. A. Milne and I. K. Mudge. London, Elsevier Applied Science, pp.
- Permadi, P. (2000).** Optimisation du traitement thermique appliqué au bois d'oeuvre pour l'amélioration des propriétés des espèces non durables. Département Génie des procédés. France, Université technologique de Compiègne, pp.
- Perré, P. (1987).** Le séchage convectif de bois de résineux : choix, validation et utilisation d'un modèle. Paris, Université Paris VII, pp. 245.

- Perré, P. (1992). Transfert couples en milieux poreux non-satures, possibilites et limitations de la formulation macroscopique. Nancy (France), I.N.P.L, pp.
- Perré, P. (1995). "Drying with Internal Vaporisation : Introducing the concept of Identity Drying Card (IDC)." *Drying Technology Journal* **13**(5-7), pp. 1077-1097.
- Perré, P. and A. Degiovanni (1990). "Simulation par volume finis des transferts couplés en milieu poreux anisotropes: séchage du bois à basse et à haute température." *International Journal of Heat and Mass Transfer* **33**(11), pp. 2463-2478.
- Perré, P., M. Moser, et al. (1993). "Advances in transport phenomena during convective drying with superheated steam or moist air." *International Journal of Heat and Mass Transfer* **36**(11), pp. 2725 - 2746.
- Perré, P. and I. W. Turner (1996). The use of macroscopic equations to simulate heat and mass transfer in porous media. *Mathematical modeling and numerical techniques in drying technology*. I. W. Turner, A. S. Mujumdar and M. D. Inc. 83-156, pp.
- Perré, P. and I. W. Turner (1999). "A 3D version of Transpore: A comprehensive heat and mass transfer computational model for simulating the drying of porous media." *International Journal of Heat and Mass Transfer* **42**(24), pp. 4501-4521.
- Perré, P. and I. W. Turner (1999). "TransPore: A Generic Heat and Mass Transfer Computational Model for Understanding and Visualising The Drying Of Porous Media." *Drying Technology Journal* **17**(7), pp. 1273-1289.
- Perré, p. and I. W. Turner (2001). "Determination of the material property variations across the growth ring of softwood for use in a heterogeneous drying model. Part 1. Capillary pressure, tracheid model and absolute permeability." *Holzforschung* **55**(3), pp. 318 - 323.
- Perré, P. and I. W. Turner (2001). "Determination of the material property variations across the growth ring of softwood for use in a heterogeneous drying model. Part 2. Use of homogenisation to predict bound liquid diffusivity and thermal conductivity." *Holzforschung*. **55**(4), pp. 417-425.
- Perré, P., I. W. Turner, et al. (1999). "2-D solution for drying with internal vaporization of anisotropic media." *AIChE Journal* **45**(1), pp. 13-26.
- Pollet, B., I. Mila, et al. (2000). Pine wood retification: Relationships between lignin structural alterations and wood performances. Sixth European workshop on lignocellulosics and pulp : advances in lignocellulosics chemistry towards high quality processes and products : Bordeaux. European workshop on lignocellulosis and pulp, 6, Bordeaux France, 2000-09-03, pp.
- Rahjohnson, J. R., R. Guyonnet, et al. (1994). Experimental study and modelling of the wood retification process. *Automatic Control of Food and Biological Process*. J. J. Bimbenet, E. Dumoulin and G. Trystam, Elsevier science B.V., pp. 227-235.
- Ramiah, M. V. (1970). "Thermogravimetric and differential thermal analysis of cellulose, hemicellulose, and lignin." *Journal of Applied Polymer Science* **14**(5), pp. 1323-1337.
- Rapp, A. O. (2001). Review on heat treatments of wood. *COST Action E22 - Environmental of wood protection*, Antibes (France).
- Rath, J., M. Wolfinger, et al. (2003). "Heat of wood pyrolysis." *Fuel Guildford* **82**(1), pp. 81-91.
- Raveendran, K., A. Ganesh, et al. (1996). "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components." *Fuel* **75**(8), pp. 987-998.
- Reina, J., E. Velo, et al. (1998). "Thermogravimetric study of the pyrolysis of waste wood." *Thermochimica Acta* **320**(1-2), pp. 161-167.
- Roberts, A. F. (1970). "Kinetic behaviour of intermediate compounds during the pyrolysis of cellulose." *Journal of Applied Polymer Science* **14**(1), pp. 244-247.

- Roberts, A. F. (1970).** "A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances." *Combustion and Flame* **14**(2), pp. 261-272.
- Roberts, A. F. (1971).** "The heat of reaction during the pyrolysis of wood." *Combustion and Flame* **17**(1), pp. 79-86.
- Roberts, A. F. and G. Clough (1963).** Thermal decomposition of wood in an inert atmosphere. *Ninth Intern. Symp. on combustion*.
- Rogers, F. E. and T. J. Ohlemiller (1980).** "Cellulosic insulation materiel-1. Overall degradation kinetics and reaction heats." *Combustion Science and Technology* **24**, pp. 129-137.
- Rotharmel, D. (2001).** Modelisation de la pyrolyse du bois a 300°C. Nancy, Universite Henry Poincare, pp. 32.
- Rousset, P., P. Perré, et al. (2004).** "Modification of mass transfer properties in poplar wood (P.robusta) by a thermal treatment at high temperature (soumise)." *Holz als Roh und Werkstoff*, **62**(2), pp.113-119.
- Roy, C., H. Pakdel, et al. (1990).** "The role of extractives during vacuum pyrolysis of wood." *Journal of Applied Polymer Science* **41**, pp. 337-348.
- Sailer, M., A. O. Rapp, et al. (2000).** Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment. *IRG/WP/00-40172*.
- Santos Antonio, J. (2000).** "Mechanical behavior of eucalyptus wood modified by heat." *Wood Science & technology* **34**, pp. 39-43.
- Schimleck, L. R., A. J. Michell, et al. (1999).** "Estimation of basic density of Eucalyptus globulus using near-infrared spectroscopy." *Can.J. For. Res.* **29**, pp.
- Schimleck, L. R., P. J. Wright, et al. (1997).** "Near-infrared spectra and chemical compositions of eucalyptus globulus and E. nitens plantation woods." *Appita.J* **50**(40 - 46), pp.
- Sefain, M. Z., S. F. El-Kalyoubi, et al. (1985).** "Thermal behavior of holo and hemicellulose obtained from rice straw and bagasse." *Journal of Polymer Science* **23**(5), pp. 1569-1577.
- Shafizadeh, F., Ed. (1968).** Pyrolis and combustion of cellulosic material, advances in carbohydrate chemistry, Academic press.
- Shafizadeh, F. (1977).** Fuels from wood waste. *Fuel from waste*. L. L. Anderson and D. A. Tillman. New York, Academic Press, pp.
- Shafizadeh, F. and A. G. W. Bradbury (1979).** "Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature." *Journal of Applied Polymer Science* **23**, pp. 1431-1441.
- Shafizadeh, F. and P. S. Chin (1977).** Thermal deterioration of wood. *Wood Technology*, Washington, DC, ACS Press.
- Shafizadeh, F. and McGinnis (1971).** "chemical composition and thermal analysis of cottonwood." *Carbohydrate Research* **16**, pp. 273-277.
- Shimizu, K., F. Teratani, et al. (1968).** "Effect of the thermal treament on wood hemicelluloses. The change of xylan by heating." *Mokuzai Gakkaishi/Journal of the Japan Wood Research Society* **11**, pp. 376-381.
- Siau, J. F. (1984).** *Transport Processes in Wood*. Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo.
- Simkovic, I., K. Balog, et al. (1995).** "Thermal degradation and thermooxidation of O-acetyl-(4-O-methyl-D-glucurono)-D-xylan and related derivatives." *Holzforschung* **49**(6), pp. 512-516.
- Simmons, G. M. and M. Gentry (1986).** "Particule size limitations due to heat transfert in determining pyrolysis kinetics of biomass." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **10**, pp. 117-127.

- Sivonen, H., S. Maunu, *et al.* (2002). "Magnetic resonance studies of thermally modified wood." *Holzforschung* **56**(6), pp. 648-654.
- Sjostrom, E. (1993). *Wood Chemistry : Fundamentals and Applications*. San Diego, Academic Press, Inc.
- Soltes, E. J. and T. J. Elder (1981). Pyrolysis. *Organic Chemical from Biomass*. I. S. Goldstein. Florida, CRC Press, pp.
- Sorum, L., M. G. Grønli, *et al.* (2001). "Pyrolysis characteristics and kinetics of municipal solid wastes." *Fuel* **80**(9), pp. 1217-1227.
- Stamm, A. J. (1946). "Heat-stabilized wood." *Industrial and engineering chemistry* **38**(6), pp. 630-634.
- Stamm, A. J. (1956). "Wood and cellulose science." *Industrial and Engineering Chemistry* **48**, pp.
- Stamm, A. J. (1964). *Wood and cellulose science*. New-York, Ronald Press.
- Statheropoulou, M., S. Liodakisa, *et al.* (1997). "Thermal degradation of Pinus halepensis pine-needles using various analytical methods." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **43**(2), pp. 115-123.
- Tang, W. K. (1967). "Effect of Inorganic Salts on Pyrolysis of Wood, Alpha-Cellulose and Lignine." *FPL Research Paper no 71, USDA Forest Products Laboratory*, pp.
- Tang, W. K. and W. K. Neill (1964). "Effect of flame retardants on pyrolysis and combustion of alpha-cellulose." *Journal of Polymer Science* **6**, pp. 65-81.
- Thomas, P. H. and P. C. Bowes (1961). *Brit. Journal Applied Physics* **12**, pp. 222.
- Turner, F. and U. Mann (1981). "Kinetic investigation of wood pyrolysis." *Industrial & Engineering Chemistry, Processes* **20**, pp. 482-488.
- Tinney, E. R. (1965). The combustion of wooden dowels in heated air. *Tenth Intern. Sump. on combustion*.
- Tjeerdsma, b., M. Boonstra, *et al.* (1998). "Characterisation of thermally modified wood: molecular reasons for wood performance improvement." *Holz als Roh-und Werkstoff* **56**, pp. 149-153.
- Tsujiyama, S. I. and A. Miyamori (2000). "Assignment of DSC thermograms of wood and its components." *Thermochimica Acta* **351**, pp. 177-181.
- Turner, I. W. (1996). "A two dimensional orthotropic model for simulating wood drying processes." *Appl. Math. Modelling* **20**, pp. 61-81.
- Turner, I. W. (2001). Briding the gap between drying theory and practice using computational modeling. *European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering ECCOMAS Computational Fluid Dynamics Conference*, Swansea, Wales, UK.
- Turner, I. W. and P. Perré (1996). A synopsis of the strategies and efficient resolution techniques used for modelling and numerically simulating the drying process. *Numerical methods and mathematical modelling of the drying process*. I. W. Turner, A. S. Mujumbar and M. Dekker, pp. 1-82.
- Van der Hage, E. R. E., M. M. Mulder, *et al.* (1993). "Structural characterization of lignin polymers by temperature resolved in source pyrolysis mass spectrometry and curie point pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **25**, pp. 149-183.
- Van Oost, H. (2001). Opération collective sur le bois traité thermiquement : Etude de marché. Région Lorraine, DRIRE, pp. 47.
- Varhegyi, G., M. J. Antal, *et al.* (1989). "Kinetics of the thermal decomposition of cellulose, hemicellulose, and sugar cane bagasse." *Energy & Fuel* **3**, pp. 329-335.
- Varhegyi, G., E. Jakab, *et al.* (1994). "Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true?" *Energy & Fuel* **8**, pp. 1335-1352.

- Viitaniemi, P. (1997).** Decay-resistant wood created in a heating process. Espoo, VTT's communications, pp. 22-23.
- Vovelle, C., H. Mellottee, et al. (1986).** "comparative study of the calculation techniques used for the determination of kinetics parameters of wood and cellulose degradation from TGA." *Journal de Chime-Physique* **83**(3), pp. 191-196.
- Ward, S. M. and J. Braslaw (1986).** "Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum." *Combustion and Flame* **61**(3), pp. 261-269.
- Weiland, J. J., R. Guyonnet, et al. (1998).** "Analyse de la pyrolyse menagée du bois par un couplage TG-DSC-IRTF." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **51**(1), pp. 265-274.
- Whitaker, S. (1977).** "Simultaneous heat, mass, and momentum transfer in porous media; A theory of drying." *International Journal of Heat and Mass Transfer* **13**, pp. 119-203.
- Williams, P. and K. Norris (1990).** *Near infrared technology in the agricultural and food industries*. Minnesota, USA, American association of cereal chemists, Inc.
- Williams, P. T. and S. Besler (1993).** "Pyrolysis of rice husks in a thermogravimetric analyzer and static batch reactor." *Fuel* **72**(2), pp. 151-159.
- Williams, P. T. and S. Besler (1994).** Thermogravimetric analysis of the component of biomass. *Advances in thermochemical biomass conversion*. A. V. Bridgewater. London, Blackie Academic & Professional, pp.
- Xie, Y., Y. Liu, et al. (2002).** "Heat-treated wood and its development in Europe." *Journal of Forestry Research* **13**(3), pp. 224 -230.
- Yuen, R. K. K. (1998).** Pyrolysis and combustion of wood in a cone calorimeter, University of New South Wales(AUSTRALIA), pp.
- Zaman, A., R. Alen, et al. (2000).** "Thermal behavior of scots pine (*pinus sylvestris*) and silver birch (*Betula pendula*) at 200-230°C." *Wood and fiber science* **32**(2), pp. 138-143.
- Zaror, C. A. and D. L. Pyle (1986).** "Competitive reactions model for the pyrolysis of lignocellulose: a critical study." *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **10**, pp. 1-12.
- Zerrouh, A. and L. Belkbir (2000).** "Etude dilatométrique de la pyrolyse du xylane en régime non isotherme." *Thermochimica Acta* **351**(1, 2), pp. 171-175.
- Zsako, J. (1976).** "The kinetic compensation effect." *Journal of Thermal Analysis* **9**, pp. 101-108.
- Zsako, J. (1996).** "Compensation effect in heterogeneous non-isothermal kinetics." *Journal of Thermal Analysis* **47**(6), pp. 1679-1690.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

A	Facteur de fréquence	$[s^{-1}]$
c	Concentration molaire	$[mol\ m^{-3}]$
C_p	Chaleur spécifique	$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$
D	Diffusivité	$[m^2\ s^{-1}]$
E	Energie d'activation	$[J.mol^{-1}]$
h	Enthalpie spécifique ou Coefficient de transfert de chaleur	$[J\ kg^{-1}]$ $[Wm^{-2}\ ^\circ C^{-1}]$
h_m	Coefficient de transfert de masse	$[ms^{-1}]$
Δh_v	Chaleur latente de vaporisation	$[J\ kg^{-1}]$
ΔH_R	Enthalpie ou chaleur de réaction	$[kJ\ kg^{-1}]$
Δh_s	Chaleur différentielle de sorption	$[J\ kg^{-1}]$
H_r	Humidité relative de l'air ambiant ($p_v/p_{vs} \times 100$)	$[\%]$
k	Perméabilité relative	$[ms^{-1}]$
K	Perméabilité spécifique ou Constante de vitesse de la réaction	$[m^2]$ $[s^{-1}]$
M	Masse molaire	$[kg\ mole^{-1}]$
$\langle \dot{m}_i \rangle$	Taux de changement de phase	$[kg\ m^{-3}\ s^{-1}]$
p	Pression	$[Pa]$
J_w	Flux massique	$[kg\ m^{-2}\ s^{-1}]$
R	Constante des gaz parfaits	$[J\ mol^{-1}\ ^\circ C^{-1}]$
t	Temps	$[s]$
T	Température	$[^\circ C\ or\ K]$
u	Vitesse	$[m\ s^{-1}]$
x	Fraction molaire	
X	Teneur en eau	$[(kg\ d'eau)(kg\ de\ matière\ sèche)^{-1}]$

Lettres Grecques

ε	Fraction volumique	
λ	Conductivité thermique	$[W\ m^{-1}\ ^\circ C^{-1}]$

μ	Viscosité dynamique	[Pa s]
π	Porosité	(volume de vide/volume total)
ρ	Densité	[kg m ⁻³]
σ	Tension superficielle de l'interface eau-gaz	[Nm ⁻¹]

Indices inférieurs

a	Air sec
atm	Atmosphère
b	Eau liée
c	Cellulose ou capillaire
cr	Critique
eff	Effectif
g	Gaz (air + vapeur+organique)
H	hémicelluloses
ini	Initial value ($t = 0$)
l	Liquide ou eau libre
L	Lignine
psf	Point de saturation des fibres
s	Sorption
sat	Saturé en eau
v	Vapeur
vs	Vapeur saturante
∞	Ambiant

Indices supérieurs

–	Valeur moyennée
g	Moyenne intrinsèque sur la phase gazeuse
l	Moyenne intrinsèque sur la phase liquide
s	Moyenne intrinsèque sur la phase solide

Résumé :

Le traitement thermique du bois est un procédé connu et étudié depuis plusieurs décennies. Il confère au matériau une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure durabilité au détriment de ses propriétés mécaniques, notamment de sa résilience. En dépit de plusieurs travaux disponibles, il reste difficile d'optimiser le gain sur les propriétés recherchées et de mettre en vis-à-vis les pertes sur les qualités que l'on voudrait préserver. Ce constat nous a conduit à mener des études fondamentales pour comprendre les mécanismes mis en jeux lors du traitement thermique. Les possibilités offertes en matière de simulation numérique nous permettent de proposer une contribution innovante au problème d'homogénéité du traitement d'une pièce de bois. Elle s'appuiera d'une part sur l'adaptation d'un code de simulation développé pour le séchage du bois en y intégrant les cinétiques chimiques, d'autre part sur l'étude expérimentale du traitement thermique. Parallèlement, nous avons cherché à caractériser ces échantillons de bois massifs soumis à différents traitements thermiques par spectrométrie en réflexion diffuse dans le proche infrarouge (SPIR).

Les résultats montrent que le modèle de pyrolyse couplé au modèle de transport rend compte des différents événements caractéristiques se déroulant durant le traitement thermique, c'est-à-dire la présence de réactions exothermiques et les surpressions internes générées par les gaz produits. La méthode par analyse spectrale a révélé qu'il est possible d'une part de discriminer des échantillons de bois ayant subis différents traitements et d'autre part de retracer l'historique thermique d'une pièce de bois dans son épaisseur. La SPIR semble ainsi une technique prometteuse qui devrait permettre de valider les profils de dégradation simulés par le code de calcul. Elle devait offrir également des perspectives intéressantes en matière de contrôle qualité des bois traités à haute température pour le couplage des propriétés physiques et mécaniques du nouveau matériau à sa composition chimique.

Pyrolysis carried out at relatively low temperatures in the range 200-280°C produces a material with good dimensional stability and durability, with minimal effect on the mechanical properties because of its resilience. In spite of the large amount of research work injected into this topic, it is still a difficult task to identify the precise loss of product quality that has been incurred as a result of this process. This fact provides the motivation for a fundamental study that explains the mechanisms of thermal treatment. The possibilities offered by numerical simulation allow us to propose an innovative contribution concerning the problem of homogeneity associated with the treatment of a piece of wood. The first objective of this study is to adapt an existing computational model for simulating coupled heat and mass transfer in a porous medium to include the chemical reactions that arise during pyrolysis. Another objective of the study is to devise experimental strategies that enable the wood internal temperatures and pressures to be measured for different board thicknesses during thermal treatment under an inert atmosphere. Paralleling this work, near infrared spectrometry (NIRS) has been used to characterize large wood samples submitted to different thermal treatments.

The results show that the pyrolysis model, when coupled to the comprehensive heat and mass transfer model, is able to account for many of the observable phenomena that evolve during the experiments, particularly the effect of exothermic reactions on the internal overpressure within the board. The method of spectral analysis is an adaptable technique that quickly reveals what type of thermal treatment a particular sample of wood was submitted to. It also enables the thermal history to be retraced from its thickness. NIRS seems to be a promising technique that we believe permits the profiles of degradation to be used to validate the computational model. Furthermore, it offers an interesting perspective to control the quality of wood treated at high temperature through coupling the physical and mechanical properties of a new material with its chemical constitution.